ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Bergen, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

123. BAND, 1./2. HEFT

MIT 47 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1926

Ausgegeben am 4. September 1926

Printed in Germany

Inhalt.

Walter Müller, Die Kennung der Brom-wasserstoffbildung durch Jod 1

Max Bodenstein und *Albert Schmidt*, Das Gleichgewicht $J_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,JBr$ . . . 23

J. Arvid Hedvall, Über die physikalisch-chemischen Prozesse beim Zusammensintern von ungeschmolzenen Pulvern. (Mit 13 Figuren im Text und 16 Diagrammen) . . . 35

Michael Dobinski, Adhäsionskräfte in Lösungen. VII. Über die Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässerigen Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text) . . . 86

Theo Diesselhorst, Über die Löslichkeit in binären Flüssigkeitsgemischen. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 99

M. Centnerszwer und *B. Bruis*, Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. III. Geschwindigkeit der Dissociation des Silberkarbonats. (Mit 7 Figuren im Text) . . . 111

M. Centnerszwer und *A. Azarbsch*, Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. IV. Geschwindigkeit der Dissociation des Bleikarbonats. (Mit 2 Figuren im Text) . 127

Wilhelm Zachariasen, Die Kristallstruktur der A-Modifikation von den Sesquioxyden der seltenen Erdmetalle. (La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3.) (Mit 2 Figuren im Text) . . . 134

O. C. Anderson und *O. Hassel*, Die Struktur des kristallisierten Natriumhydrofluorids und die Gestalt des Ions HF_2'. (Mit 1 Figur im Text) . . . 151

Eingegangene Bücher . . . 160

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, linierten Blättern erbeten. Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen dem Herrn Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 4 Goldmark pro Druckbogen.

Im Interesse einer pünktlichen Herausgabe der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Einlaufens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen übersteigt, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, nehmen vielmehr nach Maßgabe der größeren Herstellungsdauer [illegible] später erscheinen. Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Salomonstr. 4—6 zu senden. Die Titel der eingegangenen Werke werden [illegible]. Näheres Besprechung behält sich die Redaktion vor.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin-Wannsee, Trischlerstr. 22.

Die Hemmung der Bromwasserstoffbildung durch Jod.

Von

Walter Müller.

(Eingegangen am 20. 4. 26.)

Die von Bodenstein und Lind[1]) im Dunkeln bei etwa 300° untersuchte Vereinigung von Brom und Wasserstoff vollzieht sich nach den Deutungen von Herzfeld[2]), Christiansen[3]) und Polanyi[4]) in folgenden Stufen:

$$\begin{aligned}
&(1)\ Br_2 &&= 2\,Br\\
&(2)\ Br + H_2 &&= HBr + H\\
&(3)\ H + Br_2 &&= HBr + Br\\
&(4)\ H + HBr &&= H_2 + Br.
\end{aligned}$$

Wird noch die Rekombination der Bromatome

$$(6)\ 2\,Br = Br_2$$

berücksichtigt[5]), so lässt sich, wenn die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen mit k_1, k_2 usw. bezeichnet werden, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion mit folgender Gleichung wiedergeben:

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{k_1}{k_6}\cdot[Br_2]}}{1+\frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

entsprechend der von Bodenstein und Lind experimentell gefundenen Gleichung:

$$+\frac{d[2\,HBr]}{dt} = \frac{k_{\text{Lind}}\cdot[H_2]\cdot\sqrt{[Br_2]}}{5+\frac{[2\,HBr]}{[Br_2]}}.$$

Das Gleichgewicht zwischen Reaktion (1) ($Br_2 =$) und (6) ($Br + Br$) ist dauernd eingestellt; denn die nach (2) ($Br + H_2$) verbrauchten Brom-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 168 (1906).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 301 (1919); Ann. d. Physik IV, **59**, 635 (1919).

[3]) Dansk. Vid. Math. Phys. Medd. I, 14 (1919).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 50 (1920).

[5]) Es sei bereits hier auf die im Schluss (S. 26) befindliche Zusammenstellung aller in Frage kommenden Reaktionen hingewiesen.

atome werden nach (3) ($H + Br_2$) oder (4) ($H + HBr$) regeneriert. Während die Reaktionsfolge (2) ($Br + H_2$) und (3) ($H + Br_2$) das Fortschreiten der Gesamtreaktion (d. h. die Säurebildung) fördert, bildet die Reaktionsfolge (2) ($Br + H_2$) und (4) ($H + HBr$) keine Säure, denn die nach (2) gebildete Bromwasserstoffmolekel verschwindet nach (4) wieder. Zugesetzter oder entstandener Bromwasserstoff hemmt also die Säurebildung.

Auch zugesetztes Jod hemmt die Reaktion, wie bereits Bodenstein und Lind (loc. cit.) festgestellt haben. Zu den Reaktionen (3) ($H + Br_2$) und (4) ($H + HBr$) tritt jetzt noch hinzu:

$$(5)\quad H + J_2 = HJ + J.$$

Die entstehenden Jodatome sind nicht reaktionsfähig genug, um mit Wasserstoff reagieren zu können. Bei der Reaktionsfolge (2) ($Br + H_2$) und (5) ($H + J_2$) ist also an Stelle des verschwundenen Bromatoms das reaktionslose Jodatom entstanden, das nur durch Rekombination mit einem zweiten sich umsetzen kann.

Die Hemmung der Säurebildung durch Jod wurde nun von uns dahin gedeutet[1]), dass hierdurch eine Verarmung des Gasgemisches an Bromatomen eintritt, da Reaktion (1) ($Br_2 =$) nicht imstande ist, Bromatome beliebig schnell nachzuliefern. Setzen wir soviel Jod hinzu, dass nahezu jedes nach (2) ($Br + H_2$) entstehende Wasserstoffatom an Jod geht, so wird die Nachlieferung der für (2) erforderlichen Bromatome nach (3) ($H + Br_2$) und (4) ($H + HBr$) unterbunden, und die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung müsste gegeben sein durch die Geschwindigkeit des Zerfalls der Brommolekeln nach (1).

So hatten wir gehofft, mit Hilfe einer weiter unten abzuleitenden Formel auf Grund des Versuchsmaterials einen Wert für k_1 zu finden. Dann hätten wir, da das Gleichgewicht der Bromdissoziation[2]) bekannt ist, auch $k_6 = \frac{k_1}{K_{Br_2}}$ bestimmt. Also könnten wir berechnen, wie viele Mole $Br/cm^3 \cdot sec$ miteinander reagieren. Da wir auch die Anzahl der Zusammenstösse von Bromatomen bei bestimmter Konzentration je cm^3 und sec kennen, ergibt sich als wichtiges Resultat, welcher Bruchteil aller Zusammenstösse erfolgreich ist.

Mit diesem Ziel wurde die vorliegende Arbeit begonnen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Untersuchungen von Bodenstein und

[1]) Bodenstein und Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 416 (1924).
[2]) Bodenstein und Cramer, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 327 (1916).

Lütkemeyer[1]), die das gleiche Problem von anderer Seite in Angriff nahmen, zum Erfolge geführt haben.

Versuchsanordnung.

Da der Verlauf der Reaktion durch Druckänderung nicht zu ermitteln ist, musste die Bromwasserstoffbildung durch Einzelversuche von verschiedener Dauer bei gleichen Anfangskonzentrationen verfolgt werden. Die Versuchsmethode lehnte sich eng an die von Bodenstein[2]) und Bodenstein und Lind[3]) bei den Untersuchungen über Jod- bzw. Bromwasserstoff benutzte an, die in ähnlicher Form auch zu vielen anderen Arbeiten Verwendung gefunden hat.

Als Reaktionsgefässe dienten Zylinder aus Borosilikatglas von etwa 20 bis 30 cm^3 Inhalt. Am einen Ende befand sich ein kapillarer Ansatz, während das andere in einen kurzen engen Hals auslief, durch den die abgewogenen in kleinen Röhrchen befindlichen Mengen Jod und Brom eingeführt wurden. Die Gefässe wurden aneinander geblasen, mit Wasserstoff von bestimmtem Druck gefüllt und einzeln abgeschmolzen. Hierauf wurden sie, nachdem das geschlossene Bromröhrchen durch Schütteln zertrümmert war, in ein Dampfbad von siedendem Naphtalin gebracht, bis alles Jod verdampft war und dann gelangten sie in einen elektrischen Ofen, um dort bestimmte Zeit erhitzt zu werden. Der Ofen[4]) bestand aus einem grossen Aluminiumblock mit mehreren Bohrungen, die die Reaktionsgefässe in sich aufnahmen. Durch einen mit Quecksilber gefüllten Thermoregulator wurde der Block auf konstanter Temperatur gehalten. Nach Beendigung des Versuchs wurde eine Kapillare unter Jodkaliumlösung abgebrochen und in der eingedrungenen Lösung erst das freie und dann das durch zugesetztes Jodat abgeschiedene Jod, das äquivalent der gebildeten Säure ist, mit $\frac{n}{10}$ bzw. $\frac{n}{100}$ Thiosulfat bestimmt. Die Versuchstemperaturen betrugen 305° und 275°.

Um neben einer kurzen Anheizzeit eine gute Durchmischung der Gase zu erzielen, wurden bei einigen Versuchsreihen die Reaktionsgefässe in einem horizontal gelagerten Mannesmannrohr, an das ein Topf mit siedendem Diphenylamin (S. P. 301·3°) angeschweisst war, erhitzt. Infolge zeitweiser Überhitzungserscheinungen schwankte die

[1]) Bodenstein und Lütkemeyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 208 (1925).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 295 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 168 (1906).
[4]) Bodenstein und Plaut, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 399 (1924).

Temperatur, und von einer Wiedergabe der Resultate wurde hier Abstand genommen.

Versuchsergebnisse.

Wie oben gezeigt ist, sollen für die Vereinigung von Brom und Wasserstoff bei Gegenwart von Jod folgende Einzelvorgänge berücksichtigt werden:

$$(1) \quad Br_2 = Br + Br$$
$$(2) \quad Br + H_2 = HBr + H$$
$$(3) \quad H + Br_2 = HBr + Br$$
$$(4) \quad H + HBr = H_2 + Br$$
$$(5) \quad H + J_2 = HJ + J$$
$$(6) \quad Br + Br = Br_2.$$

Als Nebenreaktionen treten noch hinzu:

$$(7) \quad H_2 + J_2 = 2\,HJ$$
$$(8) \quad J + J = J_2.$$

Der nach (7) gebildete Jodwasserstoff setzt sich sekundär mit Brom um und gibt momentan ebenfalls Bromwasserstoff:

$$(9) \quad 2\,HJ + Br_2 = 2\,HBr + J_2.$$

Macht man zunächst die vereinfachende Annahme, dass wegen der hohen Konzentration von Wasserstoff Reaktion (6) ($Br + Br$) gegenüber Reaktion (2) ($Br + H_2$) vernachlässigt werden kann[1]), so kommt man zu folgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

$$(\mathrm{I}) + \frac{d[Br]}{dt} = 2\,k_1[Br_2] + k_3[H]\cdot[Br_2] + k_4[H]\cdot[HBr]$$

$$(\mathrm{II}) - \frac{d[Br]}{dt} = k_2[H_2]\cdot[Br]$$

$$(\mathrm{III}) + \frac{d[H]}{dt} = k_2[H_2]\cdot[Br]$$

$$(\mathrm{IV}) - \frac{d[H]}{dt} = k_3[H]\cdot[Br_2] + k_4[H]\cdot[HBr] + k_5[H]\cdot[J_2].$$

Nach den oben skizzierten Deutungen für den Verlauf der Reaktion befinden sich die Bromatome in einer geringeren Konzentration als dem Gleichgewicht entspricht. Trotzdem muss natürlich in jedem Augenblick zwischen ihrem Entstehen (I) und ihrem Verschwinden (II) ein stationärer Zustand herrschen, d. h. es müssen genau so viel Atome verschwinden wie gebildet werden. Also kann man (I = II) und dementsprechend auch (III = IV) setzen:

[1]) Wir kommen hierauf noch auf S. 9 zurück.

$$(\text{I} = \text{II}) \quad 2k_1[Br_2] + k_3[H]\cdot[Br_2] + k_4[H]\cdot[HBr] = k_2[H_2]\cdot[Br]$$
$$(\text{III} = \text{IV}) \quad k_3[H]\cdot[Br_2] + k_4[H]\cdot[HBr] + k_5[H]\cdot[J_2] = k_2[H_2]\cdot[Br].$$

Eine Subtraktion ergibt $2k_1[Br_2] = k_5[H]\cdot[J_2]$; also:

$$[H] = \frac{2k_1[Br_2]}{k_5[J_2]}.$$

Aus (I = II) folgt

$$[Br] = \frac{2k_1[Br_2]}{k_2[H_2]} + \frac{[H]}{k_2[H_2]}\cdot(k_3[Br_2] + k_4[HBr])$$
$$= \frac{2k_1[Br_2]}{k_2k_5[H_2]\cdot[J_2]}\cdot(k_3[Br_2] + k_4[HBr] + k_5[J_2]).$$

Da das Verhältnis $\frac{k_4}{k_3}$ nach den Beobachtungen von Bodenstein und Lind gleich $^1/_5$ ist bei einer Konzentrationseinheit von $2HBr$, erhält man für die Einheit $1HBr$ $\frac{k_4}{k_3} = {}^1/_{10}$, also $k_3 = 10k_4$. Nimmt man an, dass bei den Reaktionen (3) $(H + Br_2)$ und (5) $(H + J_2)$ wenn nicht jeder, so mindestens der gleiche Bruchteil aller Zusammenstösse erfolgreich ist, so wird $k_3 = k_5$ und

$$[Br] = \frac{2k_1[Br_2]}{k_2[H_2]\cdot[J_2]}\cdot\left([Br_2] + [J_2] + \frac{[HBr]}{10}\right).$$

Die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung ist nun:

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[H_2][Br] + k_3[H]\cdot[Br_2] + k_5[H]\cdot[J_2]$$
$$- k_4[H]\cdot[HBr] + 2k_7[H_2]\cdot[J_2].$$

Setzt man die Werte für $[H]$ und $[Br]$ ein, so erhält man:

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{4k_1[Br_2]}{[J_2]}\cdot([Br_2] + [J_2]) + 2k_7[H_2]\cdot[J_2].$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} - 2k_7[H_2]\cdot[J_2] = \frac{d[HBr]'}{dt}$$

entspricht der Bildungsgeschwindigkeit des durch Reaktion (2) $(Br + H_2$ mit den Folgereaktionen (3) $(H + Br_2)$, (4) $(H + HBr)$ oder (5) $(H + J_2)$ gebildeten Bromwasserstoffs. Es wird:

$$\frac{d[HBr]'}{dt} = \frac{4k_1[Br_2]}{[J_2]}\cdot([Br_2] + [J_2]) \qquad \text{(A)}$$

und die Geschwindigkeitskonstante des Bromzerfalles ist

$$k_1 = \frac{\left(\frac{d[HBr]}{dt} - 2k_7[H_2]\cdot[J_2]\right)\cdot[J_2]}{4[Br_2]\cdot([Br_2] + [J_2])}. \qquad \text{(A')}$$

Gleichung (A') lässt sich nicht integrieren. Zu ihrer Auswertung muss man von Punkt zu Punkt mit mittleren Konzentrationen rechnen. $\frac{d[HBr]}{dt}$ geht über in $\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} \cdot [J_2]$ bleibt während der ganzen Versuchsdauer konstant, da jedes Jodmolekül, das nach (5) $(H + J_2)$ oder (7) $(H_2 + J_2)$ verschwunden ist, nach (9) $(2HJ + Br_2)$ zurückgebildet wird. k_7 kennen wir aus den Untersuchungen von Bodenstein[1]). Es wurden aber auch mehrfach Versuche gemacht, bei denen die Reaktionsgefässe nur Jod und Wasserstoff enthielten. Aus den so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Jodwasserstoffbildung, die ein höchst empfindliches Thermometer darstellt, war neben dem Thermoelement eine gute Kontrolle für die Konstanz der Ofentemperatur gegeben.

Tabelle 1 bringt Ergebnisse unserer ersten Versuche. In ihr bedeutet $[H_2]_A$, $[Br_2]_A$ und $[J_2]_A$ die betreffende Anfangskonzentration, $[Br_2]_m$ und $[H_2]_m$ die mittlere Konzentration, ausgedrückt in Molen je 22·41 Liter, t die Versuchszeit in Minuten, x die gefundene Bromwasserstoffkonzentration, $[HBr]$ die aus der gezeichneten Kurve abgelesene und $k_{1\,A'}$ die Geschwindigkeitskonstante für den Bromzerfall nach Gleichung (A'). Die Bedeutung von $k_{1\,B'}$ und $k_{E'}$ wird weiter unten erklärt werden.

Tabelle 1.

t	x	$[HBr]$	Minuten	$\Delta[HBr]$	$[Br_2]_m$	$[H_2]_m$	$k_{1\,A'}$	$k_{1\,B'}$	$k_{E'} \cdot 10^4$
Versuchsreihe 1. $[Br_2]_A = 0{\cdot}2$; $[H_2]_A = 0{\cdot}6$; $[J_2]_A = 2{\cdot}0$; $T = 304{\cdot}8°$.									
120	0·1223	0·1225	0—120	0·1225	0·1695	0·5695	0·00089	0·00089	96
150	0·1499	0·1450	60—180	0·1030	0·1420	0·5420	0·00084	0·00084	94
180	0·1649	0·1670	120—240	0·0825	0·1180	0·5180	0·00070	0·00070	84
240	0·2050	0·2050	180—300	0·0720	0·0980	0·4980	0·00067	0·00067	83
360	—	0·2680	240—360	0·0630	0·0820	0·4820	0·00063	0·00063	80
420	0·2926	0·2950						Mittelwert:	88
Versuchsreihe 2. $[Br_2]_A = 0{\cdot}4$; $[H_2]_A = 0{\cdot}6$; $[J_2]_A = 2{\cdot}0$; $T = 304{\cdot}8°$.									
120	0·1973	0·1975	0—120	0·1975	0·3510	0·5510	0·00078	0·00079	90
150	0·2398	0·2410	60—180	0·1780	0·3040	0·5040	0·00083	0·00083	102
180	0·2818	0·2820	120—240	0·1525	0·2630	0·4630	0·00081	0·00082	104
240	0·3528	0·3500	180—300	0·1180	0·2290	0·4290	0·00070	0·00070	100
330	0·4196	0·4220	240—360	0·0910	0·2025	0·4025	0·00056	0·00056	86
360	—	0·4410						Mittelwert:	96
480	0·4954	0·4955							

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 295 (1900).

Eine Betrachtung der Tabelle 1 zeigt, dass die Unabhängigkeit der „Konstanten“ $k_{1\,A'}$ von der wechselnden Anfangskonzentration des Broms befriedigend wiedergegeben wird, dass jedoch innerhalb einer Versuchsreihe $k_{1\,A'}$ mit fortschreitender Reaktion fällt. Weitere hier fortgelassene Versuchsreihen mit wechselnden Brommengen zeigen das gleiche Bild.

Wichtiger sind die Ergebnisse der Tabelle 2. Auch hier fällt $k_{1\,A'}$ innerhalb jeder Versuchsreihe; ausserdem aber zeigt sich eine ausgesprochene Abnahme des $k_{1\,A'}$ mit abnehmender Anfangskonzentration des Wasserstoffs.

Tabelle 2.

t	x	$[HBr]$	Minuten	$\Delta[HBr]$	$\frac{\Delta[HBr]'}{\Delta t}$	$k_{1\,A'}$	$k_{E'} \cdot 10^4$	$k'_{E'} \cdot 10^4$
Versuchsreihe 3. $[H_2]_A = 0{\cdot}26$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}2$; $[J_2]_A = 2{\cdot}0$; $T = 304{\cdot}8°$.								
60	0·0344	0·0325	0— 60	0·0325	0·000378	0·00045	109	101
90	0·0470	0·0470	60—120	0·0285	0·000321	0·00042	108	99
120	0·0597	0·0610	120—180	0·0250	0·000222	0·00038	105	97
150	0·0761	0·0745	180—240	0·0220	0·000230	0·00035	102	94
180	0·0859	0·0860	240—300	0·0200	0·000203	0·00034	102	93
240	0·1065	0·1080				Mittelwert:	105	97
300	0·1275	0·1280						
330	0·1386	—						
Versuchsreihe 4. $[H_2]_A = 0{\cdot}44$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}2$; $[J_2]_A = 2{\cdot}0$; $T = 304{\cdot}8°$.								
60	0·0528	0·0525	0— 60	0·0525	0·000598	0·00073	105	97
90	0·0787	0·0760	60—120	0·0455	0·000497	0·00071	107	99
120	0·0983	0·0980	120—180	0·0349	0·000334	0·00055	88	79
180	0·1329	0·1330	180—240	0·0316	0·000290	0·00054	91	82
240	0·1664	0·1645	240—300	0·0295	0·000264	0·00057	99	90
300	—	0·1940				Mittelwert:	98	89
330	0·2102	0·2100						
Versuchsreihe 5. $[H_2]_A = 0{\cdot}63$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}2$; $[J_2]_A = 2{\cdot}0$; $T = 304{\cdot}8°$.								
60	0·0748	0·0750	0— 60	0·0748	0·000851	0·00107	108	99
90	0·1080	0·1070	60—120	0·0612	0·000646	0·00102	108	99
120	0·1342	0·1360	120—180	0·0477	0·000438	0·00086	95	87
150	0·1639	0·1615	180—240	0·0403	0·000329	0·00080	92	83
180	0·1837	0·1835	240—300	0·0360	0·000270	0·00082	99	89
240	0·2246	0·2240				Mittelwert:	101	91
300	0·2602	0·2600						
330	0·2777	0·2770						

Nach Gleichung (A) muss $\frac{d[HBr]'}{dt}$, da $[J_2]$ gross gegen $[Br_2]$, etwa proportional $[Br_2]_A$, aber unabhängig von $[H_2]_A$ sein. In Wirklichkeit

ist, wie Tabelle 2 zeigt, $\frac{\Delta[HBr]'}{\Delta t}$ etwa proportional $[H_2]_A$. Der Einfluss der Bromkonzentration entspricht unseren Erwartungen, dagegen genügt unsere Gleichung nicht dem Wasserstoffeinfluss.

Schliesslich wurden auch noch mit wechselnden Jodkonzentrationen Versuche gemacht, die in Tabelle 3 wiedergegeben sind.

Tabelle 3.

t	x	$[HBr]$	Minuten	$\Delta[HBr]$	$\frac{\Delta[HBr]'}{\Delta t}$	$k_{E'} \cdot 10^4$	$k'_{E'} \cdot 10^4$	$k_{F'} \cdot 10^4$	$k'_{F'} \cdot 10^4$
Versuchsreihe 6. $[J_2]_A = 0{\cdot}5$; $[H_2]_A = 0{\cdot}5$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}25$; $T = 304{\cdot}8°$.									
60	0·1127	0·1130	0—120	0·189	0·001502	92	88	95	92
90	0·1562	0·1560	60—180	0·129	0·001010	93	89	95	91
120	0·1886	0·1885	120—240	0·092	0·000705	91	86	92	88
150	0·2160	0·2170			Mittelwert:	92	88	94	90
180	0·2443	0·2420							
240	0·2804	0·2805							
Versuchsreihe 7. $[J_2]_A = 1{\cdot}0$; $[H_2]_A = 0{\cdot}5$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}25$; $T = 304{\cdot}8°$.									
60	0·0859	0·0875	0—120	0·149	0·001092	103	97	—	—
90	0·1225	0·1215	60—180	0·112	0·000795	100	94	—	—
120	0·1479	0·1490	120—240	0·095	0·000662	105	99	—	—
150	0·1759	0·1750	180—300	0·079	0·000535	105	99	—	—
180	0·1970	0·1995	240—360	0·061	0·000391	96	90	—	—
240	0·2474	0·2440			Mittelwert:	102	96		
300	0·2761	0·2780							
390	0·3145	—							
Versuchsreihe 8. $[J_2]_A = 2{\cdot}0$; $[H_2]_A = 0{\cdot}5$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}25$; $T = 304{\cdot}8°$.									
60	0·0753	0·0730	0—120	0·130	0·000780	107	98	—	—
90	0·1016	0·1025	60—180	0·105	0·000592	102	93	—	—
120	0·1299	0·1300	120—240	0·092	0·000500	106	98	—	—
150	0·1543	0·1550			Mittelwert:	105	96		
180	0·1799	0·1780							
240	0·2256	0·2220							
Versuchsreihe 9. $[J_2]_A = 3{\cdot}0$; $[H_2]_A = 0{\cdot}5$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}25$; $T = 304{\cdot}8°$.									
60	0·0798	0·0770	0—120	0·136	0·000680	118	107	—	—
90	0·1073	0·1070	60—180	0·108	0·000477	105	94	—	—
120	0·1361	0·1360	120—240	0·093	0·000374	103	92	—	—
150	0·1603	0·1615	180—300	0·082	0·000307	104	93	—	—
180	0·1854	0·1850	240—360	0·056	0·000261	103	92	—	—
240	0·2276	0·2285			Mittelwert:	106	96		
300	0·2672	0·2670							
330	0·2823	0·2840							

Von Versuchsreihe 6 zu Versuchsreihe 9 steigt $[J_2]_A$ auf den sechsfachen Betrag. Die Änderung von $\frac{\Delta[HBr]'}{\Delta t}$ geht etwa umgekehrt proportional $\sqrt{[J_2]_A}$.

Aus all diesen Versuchsreihen folgt, dass die oben gebrachte Deutung der Jodhemmung falsch ist. Es ist daher ein Reaktionsschema zu finden, das uns für $\frac{\Delta[HBr]'}{\Delta t}$ eine unsere Versuchsergebnisse wiedergebende Formel liefert, in der also $\frac{\Delta[HBr]'}{\Delta t}$ etwa proportional $[H_2]$ und $[Br_2]$ und umgekehrt proportional $\sqrt{[J_2]}$ ist.

Dass die oben skizzierten Reaktionen (1) bis (9) wirklich stattfinden, kann kaum in Frage gestellt werden. Es bleibt also nur übrig, das Reaktionsschema in geeigneter Weise zu erweitern. Bei Ableitung der Gleichung (A) wurde Reaktion (6) $(Br + Br)$ als unerheblich gegen (2) $(Br + H_2)$ vernachlässigt. Berücksichtigt man sie[1]) und führt man die Ableitung der Gleichung, die jetzt natürlich etwas umständlicher ist, durch, so erhält man

$$k_1 = \frac{\left(\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} - 2k_7[H_2]\cdot[J_2]\right)\cdot[J_2]}{4[Br_2]\cdot([J_2]+[Br_2]) - \frac{\left(\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} - 2k_7'[H_2]\cdot[J_2]\right)^2\cdot\left([J_2]+[Br_2]+\frac{[HBr]}{10}\right)^2}{K_{Br_2}\cdot(k_2[H_2])^2\cdot([J_2]+[Br_2])}} \quad (B')$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von (A') nur durch das Auftreten des negativen Gliedes im Nenner.

Für die Gleichgewichtskonstante der Bromdissoziation gilt[2])

$$\log K_P = -\frac{10100}{T} + 1{\cdot}75\log T - 0{\cdot}0004090\,T + 4{\cdot}726\cdot10^{-8}\,T^2 + 0{\cdot}548.$$

Unter der Voraussetzung, dass diese, experimentelle Messungen im Temperaturgebiet von 700 bis 1300° darstellende Gleichung noch in unserem Temperaturbereich gilt, folgt

$$\log K_c = \log\left(K_P\cdot\frac{273}{577{\cdot}8}\right) = -12{\cdot}645.$$

Nach den Messungen von Bodenstein und Lind ist

---

[1]) Auch dieser Weg führt nicht zum Ziel. Wie S. 12 ff. gezeigt werden wird, erweist es sich als erforderlich, die Verbindung Bromjod als vorhanden anzunehmen.

[2]) Bodenstein und Cramer, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 327 (1916).

$$\frac{d[2\,HBr]}{dt} = k_{\text{Lind}} \cdot \frac{[H_2] \cdot \sqrt{[Br_2]}}{5 + \frac{[2\,HBr]}{[Br_2]}}$$

oder

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2}{5} \cdot k_{\text{Lind}} \cdot \frac{[H_2] \cdot \sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot [Br_2]}} = 2\,k_2 \cdot \sqrt{K_{Br_2}} \cdot \frac{[H_2] \cdot \sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot [Br_2]}},$$

also ist $$k_2 = \frac{k_{\text{Lind}}}{5 \cdot \sqrt{K_{Br_2}}}.$$

Da k_{Lind} bei 304·8° = 0·1095 ist[1]), folgt $\log k_2 = 4{\cdot}663$[1]).

Setzt man in Gleichung (B′) die Werte nach ihrer Grössenordnung ein, so sieht man, dass im Nenner das negative Glied noch nicht 1% vom positiven ausmacht. Es kann daher vernachlässigt werden, und Gleichung (B′) geht über in (A′). Die Werte für $k_{1B'}$ in Tabelle 1 stimmen mit denen für $k_{1A'}$ praktisch überein. In dem Reaktionsschema ist also Reaktion (6) ($Br + Br$) ohne Bedeutung.

Zu demselben Ergebnis führt auch ein Vergleich der Stosszahl zweier Bromatome (6) mit der Zahl der wirksamen Zusammenstösse von Bromatom mit Wasserstoffmolekel (2). Diese Rechnung möge durchgeführt werden für den 1-Stundenversuch der Versuchsreihe 4 (siehe Tabelle 2).

Die stationäre Konzentration der Bromatome beträgt

$$[Br]_m = \frac{\left(\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} - 2\,k_7\,[H_2] \cdot [J_2]\right) \cdot \left([J_2] + [Br_2] + \frac{[HBr]}{10}\right)}{2\,k_2\,[H_2] \cdot ([J_2] + [Br_2])}$$

$$= 1{\cdot}525 \cdot 10^{-8}\,^{2}).$$

Ferner ist $$[H_2]_m = 0{\cdot}4269\,^{2}).$$

Ist jeder Stoss wirksam, werden

$$5{\cdot}64 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{T} \cdot \sqrt{\frac{79{\cdot}9 + 79{\cdot}9}{79{\cdot}9 \cdot 79{\cdot}9}} \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \left(\frac{1{\cdot}525 \cdot 10^{-8}}{22412}\right)^2$$

$= 8{\cdot}95 \cdot 10^{-11}$ Mole $Br_2/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ gebildet.

Entsprechend ergibt sich, dass $1{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$ Mole $HBr/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ durch $Br + H_2$ entstehen könnten. Doch nur $e^{-\frac{q}{RT}} = e^{-\frac{16300}{1{\cdot}985 \cdot 577{\cdot}8}} = 6{\cdot}73 \cdot 10^{-7}$ aller Zusammenstösse sind erfolgreich. Also werden $7{\cdot}62 \cdot 10^{-9}$ Mole

[1]) Für Konzentrationen in Molen je 22·41 Liter und Zeit in Minuten.

[2]) Ausgedrückt in Molen je 22·41 Liter.

$HBr/cm^3 \cdot sec$ tatsächlich gebildet. Die Anzahl der nach Reaktion (2) $(Br + H_2)$ verschwindenden Bromatome verhält sich zu der nach (6) $(Br + Br)$ reagierenden wie $7{\cdot}62 \cdot 10^{-9} : 2 \cdot 8{\cdot}95 \cdot 10^{-11}$ oder wie 430 : 1. Dabei ist noch angenommen, dass jeder Zusammenstoss zweier Bromatome zur Reaktion führt. Dies ist, wie wir nach den Versuchen von Bodenstein und Lütkemeyer (loc. cit.) und auf Grund theoretischer Überlegungen (Herzfeld loc. cit.) wissen, keineswegs der Fall. Wir sind also berechtigt, bei den weiteren Betrachtungen Reaktion (6) unberücksichtigt zu lassen.

Die Gleichung (B') wird sehr übersichtlich, wenn sie in der Form

$$\left.\begin{aligned} \frac{d[HBr]'}{dt} \cdot \frac{d[HBr]'}{dt} + \frac{d[HBr]'}{dt} \cdot \frac{K_{Br_2} \cdot k_2^2 \cdot [H_2]^2}{k_1 \left(1 + \frac{[Br_2]}{[J_2]}\right) \cdot \left(1 + \frac{[HBr]}{10\,([J_2] + [Br_2])}\right)^2} \\ = \frac{4\,[Br_2] \cdot K_{Br_2} \cdot k_2^2 \cdot [H_2]^2}{\left(1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2] + [Br_2])}\right)^2} \end{aligned}\right| \quad (B)$$

geschrieben und in den extremen Fällen untersucht wird, wo das erste oder das zweite Glied auf der linken Seite vernachlässigt werden kann. Wird die wahre Konzentration an Bromatom mit $[Br]_w$ bezeichnet, so ist mit Berücksichtigung der Reaktionen (1) bis (5)

$$\frac{d[HBr]'}{dt} = \frac{2\,k_2 \cdot [Br]_w \cdot [H_2]}{1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2] + [Br_2])}}.$$

Es ist nun zu entscheiden, ob

$$\frac{2\,k_2 \cdot [Br]_w \cdot [H_2]}{1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2] + [Br_2])}} \gtrless \frac{K_{Br_2} \cdot k_2^2 \cdot [H_2]^2}{k_1 \left(1 + \frac{[Br_2]}{[J_2]}\right) \cdot \left(1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2] + [Br_2])}\right)^2}$$

oder, wenn auf der linken Seite der Nenner und auf der rechten Seite im Nenner die Ausdrücke in den beiden Klammern, da nahe 1, vernachlässigt werden, angenähert ob

$$2\,k_2\,[Br]_w\,[H_2] \gtrless \frac{K_{Br_2}}{k_1} \cdot k_2^2 \cdot [H_2]^2$$

oder

$$2\,k_6\,[Br]_w^2 \gtrless k_2\,[Br]_w \cdot [H_2],$$

d. h.

$$\gtrless \frac{1}{2} \cdot \frac{d[HBr]'}{dt},$$

da $k_2\,[Br]_w \cdot [H_2] = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[HBr]'}{dt}$, falls Reaktion (4) $(H + HBr)$ vernachlässigt wird; denn auf jede nach Reaktion (2) $(Br + H_2)$ gebildete

HBr-Molekel kommt eine zweite, die nach den Folgereaktionen (3) $(H + Br_2)$ oder (5) $(H + J_2)$ entsteht. Also ist

$$\frac{d[HBr]'}{dt} = 2\,k_2[Br]_w[H_2]$$

und

$$k_2[Br]_w[H_2] = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]'}{dt}.$$

Ist $2k_6[Br]_w^2$ grösser als $\frac{1}{2}\frac{d[HBr]'}{dt}$, so ist das zweite Glied auf der linken Seite in (B) zu vernachlässigen, und die Gleichung geht über in die Formel von Bodenstein und Lind; im anderen Falle entsteht (A). Das ist auch zu erwarten; denn ist k_6 $(Br + Br)$, also auch k_1 $(Br_2 =)$ bei gegebenem K_{Br_2} sehr gross, so muss das Gleichgewicht für die Bromatome dauernd eingestellt sein, und eine Verzögerung der Bromwasserstoffbildung tritt nicht ein. Ist k_6 sehr klein, so kann auch (1) nur langsam verlaufen, Reaktion (6) tritt gegenüber (2) $(Br + H_2)$ zurück, und wir erhalten die Gleichung (A).

Die Annahme, dass die Jodhemmung auf dem Fortfangen der Wasserstoffatome durch die Reaktion $H + J_2 = HJ + J$ beruht, führt nicht zu den beobachteten Ergebnissen.

Wodurch kann nun bei Anwesenheit von Jod eine Verzögerung in der Bildung des Bromwasserstoffs verursacht werden?

Für die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung ist massgebend die Reaktion (2) $Br + H_2 = HBr + H$. Alles übrige sind nur Folge- oder Nebenreaktionen. Ist Jod zugegen, müsste also, damit eine Hemmung zustande kommt, die Konzentration des Wasserstoffs oder die der Bromatome vermindert werden, oder der entstandene Bromwasserstoff müsste sich sekundär in erhöhtem Masse umsetzen, ähnlich wie nach Reaktion (4) $(H + HBr)$. Doch nur freie Wasserstoffatome sind imstande, ihn zu spalten. Eine Verminderung der Konzentration des Wasserstoffs aber ist nur möglich, wenn dieser mit dem vorhandenen Halogen Säure bildet. Es bleibt also nur die Möglichkeit offen, dass durch Gegenwart von Jod die Bromatomkonzentration vermindert wird. Diese Verminderung kann aber nur auf zwei Wegen erfolgen:

Der erste ist dadurch gekennzeichnet, dass Jod die Reaktionen (3) $(H + Br_2)$ und (4) $(H + HBr)$ zurückdrängt, dafür (5) $(H + J_2)$ eintritt, die automatische Nachlieferung der Bromatome durch (3) und (4) unterbleibt und die Nachlieferung aus den Molekülen nach (1) $(Br_2 =)$ langsam geht. Oben ist die hierdurch entstehende Hemmung eingehend erörtert worden. Sie führt zu der Gleichung (A) und steht im Wider-

spruch zu den Versuchsresultaten, oder besser gesagt, sie reicht nicht aus, um diese zu erklären.

Der zweite Weg besteht darin, dass Jod eine Verminderung der Konzentration der Brommoleküle zur Folge hat. Das würde dann sekundär eine Verminderung an Bromatomen nach sich ziehen, da deren Konzentration durch den Rest an freien Brommolekeln gegeben ist. Diese Verminderung der Brommoleküle bewirkt die Reaktion

$$Br_2 + J_2 = 2\,BrJ.$$

So sehen wir uns veranlasst, Bromjod als vorhanden zu betrachten. Bildet es sich in grossen Mengen, so kann es direkt die Bromkonzentration beeinflussen. Ist Bromjod nur in geringer Konzentration zugegen, so besteht, wie gezeigt werden wird, mindestens die Möglichkeit, dass es auf die Konzentration der Bromatome Einfluss haben könnte.

Bromjod wird sicherlich gebildet bzw. zerfällt nach den Reaktionen

$$(10)\quad Br_2 + J_2 = 2\,BrJ,$$

$$(11)\quad 2\,BrJ = Br_2 + J_2.$$

Wir können annehmen, dass die Reaktionen (10) und (11) sich im Gleichgewicht befinden.

$$Br_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,BrJ.$$

Soll auch zwischen den Reaktionen

$$(12)\quad Br + J = BrJ$$

$$(13)\quad BrJ = Br + J$$

Gleichgewicht bestehen

$$Br + J \rightleftarrows BrJ,$$

so muss nach dem zweiten Hauptsatz ausser zwischen Bromatomen und Bromjod das Gleichgewicht auch zwischen Bromatomen und Brommolekülen eingestellt sein: $2\,Br \rightleftarrows Br_2$.

Es sind also 2 Fälle zu unterscheiden:

I. die wahre Konzentration an Bromatomen $[Br]_w$ ist kleiner als die Gleichgewichtskonzentration $[Br]_{\text{Glgw.}}$

II. $[Br]_w$ befindet sich im Gleichgewicht mit $[Br_2]$.

Sie sollen im folgenden diskutiert werden.

I. Die Bromatomkonzentration kleiner als im Gleichgewicht.

Dieser Fall liegt, wie oben gezeigt ist, dann vor, wenn durch Reaktion (5) $(H + J_2)$ die Nachlieferung der nach (2) $(Br + H_2)$ verschwundenen Bromatome verhindert wird und (1) $(Br_2 =)$ langsam

verläuft. Es bestehen nun zwei Möglichkeiten. Das Gleichgewicht $Br_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,BrJ$ kann in den extremen Fällen ganz auf der Seite der Komponenten oder auf der des Bromjods liegen. Dementsprechend wird in den Grenzfällen die wahre Konzentration der Brommoleküle $[Br_2]_w$ praktisch gleich der nicht zu Säure umgesetzten „analytischen" Brommenge $[Br_2]_{an}$ (d. h. $[Br_2]_A - [2\,HBr]$), also sehr gross oder praktisch gleich Null sein.

Für den ersten Fall

a) $[BrJ]$ sehr klein, $[Br_2]_w \sim [Br_2]_{an}$

wird unser Reaktionsschema durch die Reaktionen (1) bis (13), jedoch ohne (6) dargestellt. Reaktion (6) kann, wie oben bewiesen, vernachlässigt werden. Gehen nun die Reaktionen (12) $(Br + J)$ und (13) $(BrJ =)$ — oder auch Umsetzungen zwischen Br_2, J_2 und BrJ mit Br und J, wobei Bromatome entstehen oder verschwinden (vgl. S. 16) — sehr schnell, so ist das Gleichgewicht $Br + J \rightleftarrows BrJ$ eingestellt, und es müssten auch die Bromatome sich im Gleichgewicht mit den Brommolekeln befinden, was jetzt nicht der Fall sein soll (vgl. IIa). Gehen (12) und (13) sehr langsam, so können sie vernachlässigt werden, Bromjod beeinflusst die Bromatomkonzentration nicht, und die Nachlieferung der nach Reaktion (2) $(Br + H_2)$ verschwindenden Bromatome ist bedingt durch die Geschwindigkeit des Zerfalls der Brommolekeln nach (1) $(Br_2 =)$. Für $\frac{d[HBr]'}{dt}$ erhalten wir dann denselben Ausdruck wie in der Gleichung (A).

In dem zweiten Fall

b) $[BrJ]$ sehr gross, $[Br_2]_w \sim 0$

ist die Konzentration der Bromatome sehr klein. Sie ist bestimmt durch den Rest an freiem Brom, mit dem sie sich im günstigsten Falle, wenn die Reaktionen (12) und (13) schnell verlaufen, im Gleichgewicht befinden könnte. Da wir zu I. vorausgesetzt haben, dass $[Br]_w < [Br]_{\text{Glgw.}}$, braucht dieser Punkt jetzt nicht erörtert zu werden. Gehen nun die Reaktionen (12) und (13) sehr langsam, so müsste die schon im Gleichgewicht sehr geringe Konzentration an Bromatomen äusserst klein, die Verzögerung in der Bromwasserstoffbildung dagegen ausserordentlich gross sein. Sie könnte nur dadurch kompensiert werden, dass die Reaktion $H_2 + BrJ = HBr + HJ$ mit merklicher Geschwindigkeit verläuft. Ginge sie sehr schnell, wäre natürlich keine Verzögerung der Säurebildung vorhanden. Die Reaktion $H_2 + J_2 = 2\,HJ$ geht, verglichen mit $H_2 + Br = HBr + H$, äusserst langsam. $H_2 + Br_2$ setzt sich, wie die Versuche von Bodenstein und Lind zeigen, prak-

tisch überhaupt nicht um. Es ist also anzunehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $H_2 + BrJ = HBr + HJ$ der Grössenordnung nach zwischen k_7 und $k' = 0$ der Reaktion $H_2 + Br_2 = 2HBr$ liegt, also ebenfalls 0 oder wenigstens nahe 0 ist. Wir kommen hierauf noch weiter unten zurück.

Verlaufen nun die Reaktionen (12) und (13) weder sehr schnell noch sehr langsam, jedoch mit merklicher Geschwindigkeit, so werden die durch Reaktion (2) ($Br + H_2$) verbrauchten Bromatome sich im wesentlichen aus Bromjod nach Reaktion (13) ($BrJ =$) ergänzen[1]). Diese verdrängt jetzt die Reaktion (1) ($Br_2 =$). Da die Bromatome durch Wasserstoff nach (2) dauernd verbraucht werden und das Gleichgewicht $Br + J \rightleftarrows BrJ$ derart gestört wird, dass die Reaktion vornehmlich von rechts nach links verläuft, wird die Geschwindigkeit von (13) ($BrJ =$) grösser sein, als die von (12) ($Br + J$). Wir wollen (12) gegenüber (13) ganz vernachlässigen.

Der Reaktionsverlauf wird dann durch folgende Gleichungen beschrieben:

(1—13) doch ohne (3), (6) und (12).

(14) $H + BrJ = HBr + J$,

(15) $H_2 + BrJ = HBr + HJ$,

(16) $BrJ + HJ = HBr + J_2$.

An die Stelle der Reaktion (3) ($H + Br_2$) tritt (14) ($H + BrJ$), deren Geschwindigkeitskonstante $k_{14} = k_3 = k_5$ gesetzt werden kann, während (9) ($Br_2 + 2HJ$) durch (16) ($BrJ + HJ$) ersetzt wird[2]).

Ist $[2BrJ] = [Br_2]_{an} = [Br_2]_A - [2HBr]$, so besteht die Gleichung

$$\frac{d[HBr]'}{dt} = \frac{d[HBr]}{dt} - 2k_7[H_2]\cdot[J_2]_A$$

$$= 2\cdot(2k_{15} - k_7)\cdot[H_2]\cdot[Br_2]_{an} + 4k_{13}[Br_2]_{an} + 16k_1\cdot K_{2BrJ}\cdot\frac{([Br_2]_{an})^2}{[J_2]_A - [Br_2]_{an}}.$$

Ist, was sehr wahrscheinlich, $k_6 = k_{12}$, so ist

$$k_1 = k_{13}\cdot\frac{K_{Br_2}}{K_{BrJ}} = k_{13}\sqrt{\frac{K_{Br_2}}{K_{J_2}K_{2BrJ}}}$$

und es wird, wenn wir noch $k_{15} = \frac{1}{2}\,k_7$ annehmen,

---

[1]) Wenn von anderen Möglichkeiten — vgl. Reaktionen (19) und (20), S. 16 — abgesehen wird.

[2]) An Stelle der trimolekularen Reaktion (9) ($Br_2 + 2HJ$) ist auch die Reaktion (17) $Br_2 + HJ = HBr + BrJ$ denkbar.

$$\frac{d[HBr]'}{dt} = 4k_{13}[Br_2]_{an} + 16k_{13} \cdot \frac{([Br_2]_{an})^2}{[J_2]_A - [Br_2]_A} \sqrt{\frac{K_{Br_2}}{K_{J_2}} \cdot K_{2BrJ}} \cdot \quad \text{(C)}$$

Da $\sqrt{\frac{K_{Br_2}}{K_{J_2}} \cdot K_{2BrJ}}$ äusserst klein ist, kann das Glied mit $16\,k_{13}$ vernachlässigt werden und wir erhalten

$$\frac{d[HBr]'}{dt} = 4k_{13}[Br_2]_{an}$$

eine Gleichung, die durch unsere Versuchsergebnisse keine Bestätigung findet. Aber auch, wenn wir $k_{15} \gtrless \frac{1}{2} k_7$ setzen, erfüllt der Ausdruck für $\frac{d[HBr]'}{dt}$ nicht unsere Bedingungen.

II. Die Bromatomkonzentration im Gleichgewicht mit $[Br_2]$.

Da Reaktion (2) $(Br + H_2)$ dauernd Bromatome verbraucht, diese aber bei Gegenwart von viel Jod nicht automatisch durch Reaktionen (3) $(H + Br_2)$ und (4) $(H + HBr)$ nachgeliefert werden können, so muss, wollen wir nicht annehmen, dass (1) $(Br_2 =)$ an sich sehr schnell verläuft, Jod den Bromzerfall katalysieren. Diese Katalyse kann durch eine grosse Geschwindigkeit der Reaktionen (12) $(Br + J)$ und (13) $(BrJ =)$ verursacht werden oder, was wahrscheinlicher ist, dadurch, dass die an den Gleichgewichten

$$(18)\ (19)\quad Br + J_2 \rightleftarrows BrJ + J$$
$$(20)\ (21)\quad J + Br_2 \rightleftarrows BrJ + Br$$

beteiligten Reaktionen sehr schnell verlaufen und sie daher auch die Gleichgewichte

$$(1)\ (6)\quad Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$$
$$(13)\ (12)\quad BrJ \rightleftarrows Br + J$$

zur Folge haben.

Nehmen wir zunächst an, dass

a) $[BrJ]$ sehr klein, $[Br_2]_w \sim [Br_2]_{an}$ so wird der Reaktionsverlauf durch die Gleichungen (1 bis 21), doch ohne (6), (14) und (15), die vernachlässigt werden können, wiedergegeben, und es wird

$$\frac{d[HBr]'}{dt} = \frac{2k_2 \cdot \sqrt{K_{Br_2}} \cdot [H_2] \cdot \sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2] + [Br_2])}} \quad \text{(D)}$$

Das ist, wie zu erwarten, die Gleichung von Bodenstein und Lind, mit dem einzigen Unterschied, dass der Quotient $\frac{[HBr]}{10 \cdot [Br_2]}$ im

Nenner hier das gesamte Halogen ($[Br_2]+[J_2]$) enthält. Jod reagiert nach (5) ($H+J_2$), verhindert (3) ($H+Br_2$) und (4) ($H+HBr$), setzt aber an deren Stelle (19) ($J+BrJ$) und (20) ($J+Br_2$). Die Gleichgewichtskonzentration der Bromatome ist also dauernd eingestellt und ist, da die Bromjodkonzentration der Bromkonzentration gegenüber zu vernachlässigen, genau so gross, wie sie auch ohne Anwesenheit von Jod wäre. Eine Hemmung der Bromwasserstoffbildung findet also nicht statt, im Gegenteil, die ursprüngliche Hemmung durch Bromwasserstoff wird durch Jod geschwächt.

Während wir jetzt angenommen haben, dass die Reaktionen (12) und (13) (bzw. 18 bis 21) sehr schnell verlaufen, und wir für $\frac{d[HBr]'}{dt}$ den gleichen Ausdruck erhalten, wie Bodenstein und Lind, hatten wir, wenn diese Reaktionen sehr langsam gehen, die Gleichung (A) bekommen (vgl. Ia). Verlaufen nun (12) und (13) mit mittlerer Geschwindigkeit, so werden wir für $\frac{d[HBr]'}{dt}$ einen Ausdruck erhalten, der, wie anzunehmen, zwischen den Werten liegt, die unter den extremen Bedingungen abgeleitet wurden. Da nun im ersten Falle $\frac{d[HBr]'}{dt}$ proportional $[H_2]$ und $\sqrt{[Br_2]}$ und zu Beginn der Reaktion unabhängig von $[J_2]$ im zweiten aber, falls $[J_2]$ in reichlichem Überschuss, proportional $[Br_2]$ und unabhängig von $[J_2]$ und $[H_2]$, so gibt auch der dazwischen liegende Ausdruck für $\frac{d[HBr]'}{dt}$ unsere Versuche nicht richtig wieder.

Zuletzt ist der Fall in Betracht zu ziehen, dass

b) $[BrJ]$ sehr gross, $[Br_2]_w \sim 0$, dann ist die Konzentration an Bromatomen sehr gering, befindet sich aber im Gleichgewicht mit dem nicht an Jod gebundenen Rest von freiem Brom.

Werden die Reaktionen (1 bis 21), doch ohne (3) und (6) berücksichtigt, so wird, da

$$[Br]_w = \frac{\sqrt{K_{Br_2} \cdot K_{2BrJ}} \cdot 2 \cdot [Br_2]_{an}}{\sqrt{[J_2]_A - [Br_2]_{an}}} \text{ ist}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{d[HBr]'}{dt} &= 2 \cdot (2k_{15} - k_7) \cdot [H_2] \cdot [Br_2]_{an} \\ &+ \frac{4k_2 \cdot \sqrt{K_{Br_2} \cdot K_{2BrJ}} \cdot [H_2] \cdot [Br_2]_{an}}{\sqrt{[J_2]_A - [Br_2]_{an}} \cdot \left(1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2]_A + [Br_2]_{an})}\right)} \end{aligned}\right\} \quad (E)$$

Wäre $k_{15} = \frac{1}{2} k_7$, so fiele das erste Glied auf der rechten Seite in (E) fort, und die Formel von Bodenstein und Lind erhielte den, die Jodhemmung darstellenden Faktor

$$2 \cdot \sqrt{\frac{K_{2\,BrJ} \cdot [Br_2]_{an}}{[J_2]_A - [Br_2]_{an}}}$$

Da aller Wahrscheinlichkeit nach der Ausdruck $2 \cdot (2k_{15} - k_7) \cdot [H_2] \cdot [Br_2]_{an}$ sehr klein ist und vernachlässigt werden kann, ist $\frac{d[HBr]}{dt}$ proportional der Wasserstoff- und Bromkonzentration und etwa umgekehrt proportional der Wurzel aus der Jodkonzentration. Also erfüllt Gleichung (E) unsere Bedingungen.

Werden die Konstanten zusammengefasst, so wird

$$\left.\begin{aligned} k_{E'} &= 4k_2 \cdot \sqrt{K_{Br_2} \cdot K_{2\,BrJ}} \\ &= \left(\frac{d[HBr]}{dt \cdot [H_2] \cdot [Br_2]_{an}} - \frac{2k_7 \cdot ([J_2]_A - [Br_2]_{an})}{[Br_2]_{an}} - 4k_{15}\right) \\ &\quad \cdot \sqrt{[J_2]_A - [Br_2]_{an}} \cdot \left(1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2]_A + [Br_2]_{an})}\right) \end{aligned}\right\} \quad (E')$$

Nach dieser Gleichung (E') sind sämtliche Versuchsreihen in den Tabellen 1 bis 6 berechnet worden. Der Faktor $\left(1 + \frac{[HBr]}{10 \cdot ([J_2]_A + [Br_2]_{an})}\right)$ konnte, da er sehr nahe 1 ist in den meisten Fällen unberücksichtigt bleiben. In den Tabellen sind unter $k_{E'}$ die mit $k_{15} = 0$ erhaltenen Werte angegeben, während $k'_{E'}$ mit $k_{15} = k_7 = 0{\cdot}000162$[1]) (für 304·8°) berechnet ist. Die Berechnung von $k'_{E'}$ zeigt, dass selbst dann, wenn $k_{15} = k_7$ wäre, die Gleichung einen konstanten Wert $k'_{E'}$ liefert, der sich auch in seiner absoluten Grösse nicht wesentlich von dem mit $k_{15} = 0$ erhaltenen unterscheidet.

Auf die Frage, ob den mit $k_{15} = 0$ oder den mit $k_{15} = k_7$ erhaltenen Werten der Vorzug zu geben ist, kommen wir S. 22 zurück.

Sieht man von Schwankungen innerhalb der einzelnen Versuchsreihen in der Konstanz für $k_{E'}$ (mit $k_{15} = 0$) bzw. $k'_{E'}$ (mit $k_{15} = k_7$), die unregelmässig und offenbar durch Versuchsfehler verursacht sind, ab, so zeigt sich, dass trotz der Verschiedenheit der Anfangskonzentrationen der reagierenden Gase kein Gang bei den Konstanten zu beobachten ist. Nur die Versuchsreihen, in denen die Brom- und Jodkonzentration kommensurabel wird, nämlich Reihe 15 und 17

[1]) Für Konzentrationen in Molen je 22·41 Liter und Zeit in Minuten.

Tabelle 4.

t	x	$[HBr]$	Minuten	$\Delta[HBr]$	$k_{E'} \cdot 10^4$	$k'_{E'} \cdot 10^4$
Versuchsreihe 10. $[J_2]_A = 2{\cdot}1$; $[H_2]_A = 0{\cdot}15$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}15$; $T = 304{\cdot}8°$.						
120	0·0323	0·033	0—120	0·0335	132	123
240	0·0577	0·058	60—180	0·0270	109	100
390	0·0819	0·082	120—240	0·0245	107	98
540	0·1023	0·103	180—300	0·0220	102	92
720	0·1249	0·125	240—390	0·0240	92	83
			390—720	0·0430	98	89
				Mittelwert:	107	97
Versuchsreihe 11. $[J_2]_A = 2{\cdot}1$; $[H_2]_A = 0{\cdot}15$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}60$; $T = 304{\cdot}8°$.						
120	0·0799	0·083	0—120	0·083	104	102
180	0·1187	0·115	60—180	0·070	106	98
240	0·1406	0·143	120—240	0·060	111	103
300	0·1663	0·166	180—300	0·051	115	105
360	0·1850	0·186	240—360	0·043	116	108
540	0·2226	0·223	300—420	0·036	115	107
			360—480	0·028	105	97
			420—540	0·022	94	85
				Mittelwert:	108	101
Versuchsreihe 12. $[J_2]_A = 2{\cdot}1$; $[H_2]_A = 0{\cdot}60$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}15$; $T = 304{\cdot}8°$.						
120	0·0986	0·101	0—120	0·1015	94	85
180	0·1467	0·144	60—180	0·089	98	89
240	0·1831	0·182	120—240	0·080	110	101
390	0·2533	0·253	180—300	0·071	109	100
			240—360	0·059	107	98
				Mittelwert:	104	95
Versuchsreihe 13. $[J_2]_A = 2{\cdot}1$; $[H_2]_A = 0{\cdot}60$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}60$; $T = 304{\cdot}8°$.						
60	0·1654	0·165	0—120	0·298	101	93
120	0·2977	0·298	60—180	0·234	106	98
180	0·4018	0·399	120—240	0·178	101	92
210	0·4403	0·440	180—300	0·142	99	90
240	0·4641	0·476	240—390	0·150	104	95
300	0·5444	0·541				
390	0·6263	0·626				
				Mittelwert:	102	94

fallen heraus und zwar in dem Sinne, wie zu erwarten. In diesen Reihen ist es nicht mehr statthaft, $[2\,BrJ] = [Br_2]_{an}$ zu setzen, im Gegensatz zu den übrigen Reihen, wo das überschüssige Jod das freie Brom praktisch völlig zugunsten des Bromjods zurückdrängt. In dem Masse, wie sich Säure bildet, nimmt die Bromkonzentration ab und die Jodkonzentration überwiegt. Dementsprechend nähern sich in den Versuchsreihen 15 und 17 mit fortschreitender Reaktion die Werte

Tabelle 5.

t	x	$[HBr]$	Minuten	$\Delta[HBr]$	$k_{E'} \cdot 10^4$	$k'_{E'} \cdot 10^4$	$k_{F'} \cdot 10^4$	$k'_{F'} \cdot 10^4$
Versuchsreihe 14. $[J_2]_A = 0{\cdot}7$; $[H_2]_A = 0{\cdot}15$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}15$; $T = 304{\cdot}8°$.								
120	0·0365	0·036	0—120	0·036	103	98	—	—
180	0·0496	0·050	60—180	0·031	101	96	—	—
240	0·0622	0·063	120—240	0·027	98	93	—	—
330	0·0805	0·080	180—300	0·023	91	86	—	—
420	0·0935	0·094	240—420	0·031	96	91	—	—
540	0·1102	0·112	360—540	0·028	103	98	—	—
720	0·1332	0·133	420—720	0·039	101	96	—	—
				Mittelwert:	99	94		
Versuchsreihe 15. $[J_2]_A = 0{\cdot}7$; $[H_2]_A = 0{\cdot}15$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}60$; $T = 304{\cdot}8°$.								
120	0·1372	0·135	0—120	0·135	62	60	90	86
180	0·1788	0·177	60—180	0·098	74	72	96	93
240	0·2049	0·207	120—240	0·072	81	78	100	97
330	0·2361	0·237	180—330	0·059	81	78	97	94
390	0·2492	0·251						
				Mittelwert:	—	—	96	93
Versuchsreihe 16. $[J_2]_A = 0{\cdot}7$; $[H_2]_A = 0{\cdot}60$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}15$; $T = 304{\cdot}8°$.								
120	0·1137	0·115	0—120	0·115	94	89	—	—
180	0·1563	0·156	60—180	0·094	103	98	—	—
240	0·1833	0·186	120—240	0·071	101	96	—	—
300	0·2098	0·211	180 - 300	0·055	96	91	—	—
360	0·2323	0·233	240—360	0·047	103	97	—	—
450	0·2581	0·261	360—540	0·041	93	88	—	—
540	0·2733	0·273					—	—
				Mittelwert:	98	93		
Versuchsreihe 17. $[J_2]_A = 0{\cdot}7$; $[H_2]_A = 0{\cdot}60$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}60$; $T = 304{\cdot}8°$.								
160	0·2698	0·265	0—120	0·434	65	62	93	89
120	0·4385	0·434	60—180	0·279	85	81	93	89
150	0·4904	0·494	120—240	0·196	89	85	93	89
180	0·5427	0·544						
240	0·6264	0·630						
				Mittelwert:	—	—	93	89

für $k_{E'}$ und $k'_{E'}$ dem für diese Konstanten aus den übrigen Versuchsreihen gefundenen Mittelwert. Zu Beginn der Reaktion aber ist die Abweichung am grössten.

Die Berechnung der wahren Bromjodkonzentration setzt die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K_{2BrJ} der Bromjoddissoziation $Br_2 + J_2 \rightleftarrows 2BrJ$ voraus. K_{2BrJ} folgt aus $k_{E'} = 4k_2 \cdot \sqrt{K_{Br_2} \cdot K_{2BrJ}}$. Da unsere Versuche bei 304·8° als Mittelwert für $k_{E'} = 100 \cdot 10^{-4}$ ergeben, ist

$$\sqrt{K_{2BrJ}} = \frac{k_{E'}}{4k_2 \cdot \sqrt{K_{Br_2}}} = \frac{5k_{E'}}{4k_{\text{Lind}}} = \frac{5 \cdot 0{\cdot}0100}{4 \cdot 0{\cdot}1095} = 0{\cdot}114$$

Führt man die wahre Bromjodkonzentration ein, so erhält man eine Gleichung (F'), die sich von (E') nur dadurch unterscheidet, dass $[Br_2]_{an}$ durch die wahre Bromjodkonzentration $[2BrJ]_w$ ersetzt ist. Die nach (F') berechneten Konstanten sind in den Tabellen unter $k_{F'}$ (mit $k_{15} = 0$) und $k'_{F'}$ (mit $k_{15} = k_7$) angegeben. Sie sind ausser für Reihe 15 und 17 noch für Reihe 6 berechnet, wo $[J_2]_A$ doppelt so gross wie $[Br_2]_A$ und daher die Einführung der wahren Bromjodkonzentration nur von geringem Einfluss auf die Konstanten ist. Die für $k_{F'}$ und $k'_{F'}$ erhaltenen Werte stimmen mit den für $k_{E'}$ und $k'_{E'}$ aus den übrigen Versuchsreihen erhaltenen gut überein.

Wir haben dann noch einige Messungen bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt. Tabelle 6 enthält Versuche, die bei 274·5° gemacht wurden.

Tabelle 6.

t	x	$[HBr]$	Minuten	$\Delta[HBr]$	$k_{E'} \cdot 10^4$	$k'_{E'} \cdot 10^4$
Versuchsreihe 18. $[J_2]_A = 0{\cdot}7$; $[H_2]_A = 0{\cdot}60$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}30$; $T = 274{\cdot}5°$.						
360	0·1034	0·1025	0— 750	0·1850	11	10
750	0·1839	0·1850	300— 900	0·1250	11	11
1020	0·2343	0·2330	750—1500	0·1115	12	11
1320	0·2777	0·2755	1500—2250	0·0635	10	9
1620	0·3131	0·3090				
1920	0·3335	0·3360				
2160	0·3546	0·3540				
				Mittelwert:	11	10
Versuchsreihe 19. $[J_2]_A = 2{\cdot}1$; $[H_2]_A = 0{\cdot}20$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}30$; $T = 274{\cdot}5°$.						
750	0·0492	0·0485	0— 750	0·0485	12	11
1020	0·0590	0·0635	300— 900	0·0360	12	11
1500	0·0875	0·0890	750—1500	0·0405	12	11
1920	0·1080	0·1085	1500—2250	0·0340	12	11
2400	0·1321	0·1290				
2760	0·1430	0·1420				
				Mittelwert:	12	11
Versuchsreihe 20. $[J_2]_A = 2{\cdot}1$; $[H_2]_A = 0{\cdot}60$; $[Br_2]_A = 0{\cdot}15$; $T = 274{\cdot}5°$.						
750	0·0837	0·0870	0— 750	0·0870	12	11
1020	0·1140	0·1130	300— 900	0·0640	12	11
1440	0·1432	0·1450	750—1500	0·0635	10	9
1920	0·1826	0·1790	1500—2250	0·0530	10	9
2460	0·2092	0·2140				
2700	0·2292	0·2290				
				Mittelwert:	11	10

Auch hier ist die Konstanz von $k_{E'}$ (mit $k_{15} = 0$) und $k'_{E'}$ (mit $k_{15} = k_7$) befriedigend. Aus dem Mittelwert für $k_{E'} = 11 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich $\sqrt{K_{2BrJ}} = 0{\cdot}107$. Die bei 274·5° und 304·8° erhaltenen Mittelwerte für $k_{E'}$ gestatten uns, den Temperaturkoeffizienten des Reaktionsprozesses zu berechnen. Er beträgt 2·07. Bodenstein und Lind fanden in dem gleichen Temperaturgebiet für den Temperaturkoeffizienten der Bromwasserstoffbildung 2·03. Da die Geschwindigkeitskonstante der Bromwasserstoffbildung durch $5 \cdot k_2 \cdot \sqrt{K_{Br_2}}$ die unserer Reaktion aber durch $4k_2 \sqrt{K_{Br_2} \cdot K_{2BrJ}}$ wiedergegeben wird, unterscheiden sich die Temperaturkoeffizienten der beiden Reaktionen nur durch den des Gleichgewichts der Bromjoddissoziation. Aus der nahen Übereinstimmung der beiden Temperaturkoeffizienten folgt daher, dass $\frac{dK_{2BrJ}}{dT}$ einen kleinen Wert hat.

Sämtliche für $k_{E'}$ bzw. $k_{F'}$ mit $k_{15} = 0$ und für $k'_{E'}$ bzw. $k'_{F'}$ mit $k_{15} = k_7$ erhaltenen Werte sind in den Tabellen 7a und 7b zusammengestellt.

Bei den Versuchsreihen 15 und 17 sind die für $k_{F'}$ bzw. $k'_{F'}$ mit der wahren Bromjodkonzentration ermittelten Konstanten angegeben.

Die gute Übereinstimmung der Werte für $k_{E'}$ bzw. $k'_{E'}$ zeigt, dass die Erwägungen, die uns zu der Gleichung E' geführt haben, zutreffend sind. Wir haben nun noch die Frage zu entscheiden, ob den mit $k_{15} = 0$ oder den mit $k_{15} = k_7$ erhaltenen Werten der Vorzug zu geben ist. Eine Betrachtung der Tabelle 7 zeigt, dass innerhalb einer Versuchsreihe die als $k'_{E'}$ (mit $k_{15} = k_7$) erhaltenen Werte etwas stärker schwanken als die unter $k_{E'}$ (mit $k_{15} = 0$) berechneten Konstanten. Andererseits zeigt die Tabelle 7, dass die Mittelwerte der für die einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Konstanten weniger schwanken, wenn $k_{15} = k_7$ gesetzt wird. Waren in den Versuchsreihen mit kleinen Jodkonzentrationen die für $k_{E'}$ erhaltenen Werte etwas kleiner als dem Mittel aus sämtlichen Versuchsreihen entspricht, so stimmen die für $k'_{E'}$ (mit $k_{15} = k_7$) berechneten Werte bei sämtlichen Reihen vortrefflich überein. Wird dagegen $k_{15} > k_7$, so werden die aus den Versuchsreihen mit kleinen Jodkonzentrationen berechneten Konstanten grösser sein als die aus den übrigen Versuchsreihen abgeleiteten.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, dass k_{15} etwa von der Grössenordnung k_7 wahrscheinlich sogar kleiner als k_7 ist. Die Reaktion $H_2 + BrJ = HBr + HJ$ hat also auf den Verlauf der Gesamtreaktion, d. h. auf die Säurebildung, keinen wesentlichen Einfluss.

Tabelle 7a.

	Reihe	$[J_2]_A$	$[H_2]_A$	$[Br_2]_A$	$k_{E'} \cdot 10^4$ ($k_{15} = 0$)								Mittel
304·8°	1	2·0	0·6	0·2	96	94	84	83	80				88
	2	2·0	0·6	0·4	90	102	104	100	86				96
	3	2·0	0·26	0·2	109	108	105	102	102				105
	4	2·0	0·44	0·2	105	107	88	91	99				98
	5	2·0	0·63	0·2	108	108	95	92	99				101
	6	0·5	0·5	0·25	92	93	91						92
	7	1·0	0·5	0·25	103	100	105	105	96				102
	8	2·0	0·5	0·25	107	102	106						105
	9	3·0	0·5	0·25	118	105	103	104	103				106
	10	2·1	0·15	0·15	132	109	107	102	92	98			107
	11	2·1	0·15	0·60	104	106	111	115	116	115	105	94	108
	12	2·1	0·60	0·15	94	98	110	109	107				104
	13	2·1	0·60	0·60	101	106	101	99	104				102
	14	0·7	0·15	0·15	103	101	98	91	96	103	101		99
	15	0·7	0·15	0·60	90	96	100	97					96
	16	0·7	0·60	0·15	94	103	101	96	103	93			98
	17	0·7	0·60	0·60	93	93	93						93
274·5°	18	0·7	0·60	0·30	11	11	12	10					11
	19	2·1	0·20	0·30	12	12	12	12					12
	20	2·1	0·60	0·15	12	12	10	10					11

Tabelle 7b.

	Reihe	$[J]_{2A}$	$[H_2]_A$	$[Br]_{2A}$	$k'_{E'} \cdot 10^4$ ($k_{15} = k_7$)								Mittel
304·8°	3	2·0	0·26	0·2	101	99	97	94	93				97
	4	2·0	0·44	0·2	97	99	79	82	90				89
	5	2·0	0·63	0·2	99	99	87	83	89				91
	6	0·5	0·5	0·25	88	89	86						88
	7	1·0	0·5	0·25	97	94	99	99	90				96
	8	2·0	0·5	0·25	98	93	98						96
	9	3·0	0·5	0·25	107	94	92	93	92				96
	10	2·1	0·15	0·15	123	100	98	92	83	89			97
	11	2·1	0·15	0·60	102	98	103	105	108	107	97	85	101
	12	2·1	0·60	0·15	85	89	101	100	98				95
	13	2·1	0·60	0·60	93	98	92	90	95				94
	14	0·7	0·15	0·15	98	96	93	86	91	98	96		94
	15	0·7	0·15	0·60	86	93	97	94					93
	16	0·7	0·60	0·15	89	98	96	91	97	88			93
	17	0·7	0·60	0·60	89	89	89						89
274·5°	18	0·7	0·60	0·30	10	11	11	9					10
	19	2·1	0·20	0·30	11	11	11	11					11
	20	2·1	0·60	0·15	11	11	9	9					10

Um die Einwirkung fremder Gase auf den Reaktionsprozess zu untersuchen, wurde einigen Reaktionsgefässen Wasserdampf bis zu

einer Konzentration von $\frac{0.5 \text{ Mol}}{22.41 \text{ Liter}}$ zugesetzt oder in die mit Unterdruck gefüllten Gefässe Luft eingelassen. Aber durch diese Zusätze wurde der Reaktionsverlauf ebensowenig beeinflusst wie durch eine Vergrösserung der Gefässoberfläche oder eine kurze Belichtung in mässiger Stärke.

Die für K_{2BrJ} erhaltenen Werte gestatten uns, die Wärmetönung der Reaktion $Br_2 + J_2 = 2\,BrJ$ zu berechnen. Es ist nach der Näherungsgleichung des Nernstschen Wärmesatzes

$$\log K_{2BrJ} = -\frac{U}{4.571 \cdot T}.$$

Hieraus folgt für $304.8°$: $U = +4980$ cal.
„ $274.5°$: $U = +4880$ „

Eine Berechnung nach dem zweiten Wärmesatz ist wegen des geringen Temperaturintervalls nicht angängig, die hiernach erhaltenen Werte stehen jedoch, auch mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen, im Einklang mit den nach der Näherungsformel berechneten.

Die Konstante des Bromjodgleichgewichts lässt sich nun auch noch auf einem sehr einfachen Wege berechnen, der freilich nur formal von dem oben benutzten abweicht.

Wie wir gesehen haben, erfolgt die Hemmung der Bromwasserstoffbildung durch Jod dadurch, dass Jod mit Brom Bromjod bildet und die Konzentration der Brommolekeln und folglich auch die der Bromatome vermindert wird. Letztere befinden sich auch bei Gegenwart von Jod im Gleichgewicht mit den Molekeln. Da nun für die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung die Bromatomkonzentration massgebend ist, gleiche Wasserstoffkonzentration vorausgesetzt, ist es möglich, aus der in der Zeiteinheit gebildeten Säuremenge auf die Bromatomkonzentration schliessen zu können. Wird durch Zusatz von Jod die Reaktionsgeschwindigkeit um das n-fache verzögert, so ist die Konzentration der Bromatome von 1 auf $\frac{1}{n}$ gesunken; die Konzentration der Brommolekeln aber verhält sich wie $1 : \frac{1}{n^2}$. Das Verhältnis der zur Bildung gleicher Säuremengen erforderlichen Zeiten, ohne Jod berechnet nach der Formel von Bodenstein und Lind, mit Jod abgelesen von der Kurve, gibt die Verzögerung n. Die bei der jodfreien Reaktion vorhandene Brommenge entspricht $[Br_2]_{an}$. Bei den Versuchen mit Jod ist die Bromkonzentration $[Br_2]_w = \frac{[Br_2]_{an}}{n^2}$.

Da das Bromjodgleichgewicht sehr weit auf der Seite des Bromjods liegt, kann $[BrJ]_w = 2 \cdot [Br_2]_{an}$ und $[J_2]_w = [J_2]_A - [Br_2]_{an}$ gesetzt werden. Es besteht dann die überaus einfache Beziehung

$$K_{2BrJ} = \frac{[J_2]_A - [Br_2]_{an}}{4\,n^2 \cdot [Br_2]_{an}}. \qquad (G)$$

In Tabelle 8 werden in einigen Beispielen die aus Gleichung (G) berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstante — $(\sqrt{K_{2BrJ}})_G$ — den aus $k_{E'}$ abgeleiteten — $(\sqrt{K_{2BrJ}})_{E'}$ — gegenübergestellt.

Tabelle 8. $[H_2]_A = 0.5$; $[Br_2]_A = 0.25$.

Reihe	$[J_2]_A$	Minuten	$[Br_2]_{an}$	n	$k_{E'} \cdot 10^4$	$(\sqrt{K_{2BrJ}})_{E'}$	$(\sqrt{K_{2BrJ}})_G$
6	0·5	0—120	0·203	5·88	92	0·105	0·103
		120—240	0·131	8·25	91	0·104	0·102
7	1·0	0—120	0·212	8·49	103	0·117	0·114
		120—240	0·151	12·61	105	0·120	0·117
8	2·0	0—120	0·218	12·84	107	0·122	0·117
		120—240	0·162	13·05	106	0·121	0·117
9	3·0	0—120	0·216	13·01	118	0·135	0·129
		120—240	0·158	13·42	103	0·117	0·112

Die Übereinstimmung der mit Gleichung (G) erhaltenen Werte sowohl untereinander wie mit den aus $k_{E'}$ berechneten ist vortrefflich.

Schluss.

Wie schon in der Einleitung betont ist, wurde diese Arbeit begonnen mit dem Ziel, die Geschwindigkeit des Bromzerfalls und hieraus die Rekombinationsgeschwindigkeit der Brommolekeln zu messen. Aber die so für die Geschwindigkeitskonstante des Bromzerfalls abgeleitete Gleichung entsprach nicht den experimentell gefundenen Versuchsergebnissen. Diese forderten eine Gleichung, nach der die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung etwa proportional ist der Brom- und Wasserstoffkonzentration und umgekehrt proportional ist der Wurzel aus der Jodkonzentration. Werden nur die Reaktionen (1) bis (5) berücksichtigt, so müsste die Geschwindigkeit der Umsetzung unabhängig von der Konzentration des Wasserstoffs sein und, gleiche Jodkonzentration vorausgesetzt, nur bedingt sein durch die Geschwindigkeit, mit der die Brommolekeln zerfallen. Um eine geeignete Gleichung für die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung zu finden, sahen wir uns genötigt, die Existenz von Bromjod anzunehmen. Wie gezeigt wurde, konnte nur unter der Annahme, dass das Gleich-

gewicht $Br_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,BrJ$ sehr weit auf der Seite des Bromjods liegt, und dass die Bromatome sich im Gleichgewicht mit den Molekeln befinden, $Br_2 \rightleftarrows Br + Br$, eine unsere Versuchsergebnisse wiedergebende Gleichung gefunden werden. Hatten wir anfangs die Verzögerung der Bromwasserstoffbildung durch Jod dahin gedeutet, dass die für die Reaktion (2) $(Br + H_2)$ erforderlichen Bromatome, da Reaktion (5) $(H + J_2)$ die Reaktionen (3) $(H + Br_2)$ und (4) $(H + HBr)$ zurückdrängt, nicht automatisch nachgeliefert werden können und die Nachlieferung der Bromatome nach (1) $(Br_2 =)$ erfolgen muss, der Zerfall der Brommolekeln aber langsam verläuft, so sind wir jetzt zu folgendem Ergebnis gekommen:

Jod bildet momentan mit Brom Bromjod, hemmt also durch Verminderung der Bromatomkonzentration, die durch den Rest an freiem Brom bestimmt ist, die Vereinigung von Brom und Wasserstoff. Andererseits katalysiert Jod den Zerfall des im Gleichgewicht mit Bromjod befindlichen Broms. Diese Katalyse wird sicherlich durch den geschwinden Ablauf der beiden Paare inverser Reaktionen

$$Br + J_2 \rightleftarrows BrJ + J$$
$$J + Br_2 \rightleftarrows BrJ + Br$$

bewirkt[1]).

Wir sind also zu dem Schluss gekommen, dass ein Gemisch von Brom und Jod sich bei 300° weitgehend zu Bromjod umsetzt. Diesen mit anderweitigen Untersuchungen zu vergleichen ist nicht leicht. Die gründlichste Untersuchung über die Verbindung *BrJ* wurde von Meerum Terwogt[2]) ausgeführt, aber sie beschränkt sich ausschliess-

---

[1]) Es sei hier eine Zusammenstellung aller am Reaktionsverlauf beteiligten Reaktionen gegeben:

1.	$Br_2 = Br + Br$	11.	$2\,BrJ = Br_2 + J_2$
2.	$Br + H_2 = HBr + H$	12.	$Br + J = BrJ$
3.	$H + Br_2 = HBr + Br$	13.	$BrJ = Br + J$
4.	$H + HBr = H_2 + Br$	14.	$H + BrJ = HBr + J$
5.	$H + J_2 = HJ + J$	15.	$H_2 + BrJ = HBr + HJ$
6.	$Br + Br = Br_2$	16.	$Br_2 + HJ = HBr + BrJ$
7.	$H_2 + J_2 = 2\,HJ$	17.	$BrJ + HJ = HBr + J_2$
8.	$J + J = J_2$	18.	$Br + J_2 = BrJ + J$
8a.	$J_2 = J + J$	19.	$BrJ + J = Br + J_2$
9.	$2\,HJ + Br_2 = 2\,HBr + J_2$	20.	$J + Br_2 = BrJ + Br$
10.	$Br_2 + J_2 = 2\,BrJ$	21.	$BrJ + Br = J + Br_2$

Reaktionen 1 und 6, 8 und 8a, 10 und 11, 12 und 13, 18 und 19, 20 und 21 befinden sich im Gleichgewicht.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **47**, 203 (1905).

lich auf den festen und flüssigen Zustand. Dass das feste Bromjod eine definierte Verbindung ist, ergibt sich aus dem Erstarrungsdiagramm. Doch bereits die Flüssigkeit ist dissoziiert, und eine Analyse ergibt, dass der Dampf zu bromreich, der Rückstand zu jodreich ist. Die Beobachtungen von Terwogt stehen mit unseren Messungen, die bei 300° ein Gleichgewicht bei etwa 20% freien Elementen verlangen, nicht im Widerspruch, sie genügen aber andererseits nicht zu irgendwelchen quantitativen Angaben für den Gaszustand in unserem Temperaturbereich. Diese können wohl nur durch Messungen bei sehr hohen Temperaturen gewonnen werden, wo die Dissoziation des Jods in Atome durch Brom in dem Masse zurückgedrängt werden muss, wie sich Bromjod bildet.

Zusammenfassung.

1. Untersucht wurde der hemmende Einfluss des Jods auf die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen in der Gegend von 300°.

2. Die Untersuchung ergab: Jod bildet mit Brom weitgehend Bromjod und vermindert die Konzentration an freiem Brom und folglich auch die Konzentration der für die Bromwasserstoffbildung nach der Reaktion $Br + H_2 = HBr + H$ erforderlichen Bromatome. Da die Reaktion $H_2 + BrJ = HBr + HJ$ äusserst langsam verläuft, wird die Säurebildung gehemmt.

3. Es gelang, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$Br_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,JBr$$

zu ermitteln. Aus ihr folgt, dass die Verbindung Bromjod bei 300° zu 20% in die Elemente zerfällt, woraus sich nach der Näherungsgleichung des dritten Wärmesatzes eine Wärmetönung von + 5000 cal. bei 300° berechnet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Professor Dr. Bodenstein spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein grosses Interesse bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank aus. Auch Herrn Dr. Wohl bin ich für seine liebenswürdige Unterstützung, besonders bei der Deutung des Reaktionsverlaufs, zu grossem Dank verpflichtet.

Das Gleichgewicht $J_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,JBr$.

Von

Max Bodenstein und **Albert Schmidt.**

(Eingegangen am 7. 7. 26.)

In der vorstehenden Arbeit kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, dass die Hemmung, welche die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen durch Jod erfährt, zurückzuführen ist darauf, dass Brom und Jod in erheblichem Umfange sich zu Bromjod umsetzen — auch im Dampfzustande — und dass dadurch die Konzentration des „freien" Broms und der aus ihm gebildeten Bromatome stark herabgesetzt wird. Er errechnet aus seinen Versuchen die Gleichgewichtskonstante[1])

$$K = \frac{[J_2] \cdot [Br_2]}{4\,[JBr]^2} = 0{\cdot}0130,$$

bei 304·8° und daraus nach der Näherungsgleichung des Nernstschen Wärmesatzes für die Wärmetönung[2]):

$$Br_2 + J_2 = 2\,JBr + 4980 \text{ cal.}$$

Diesen Schluss an Messungen aus der Literatur zu prüfen, ist nicht möglich, weil solche nicht vorliegen. Die Identität der Dampfdichten und die weitgehende Ähnlichkeit der sonstigen physikalischen Eigenschaften von Bromjod und dem Gemenge der Bestandteile hat solche Messungen unmöglich gemacht. Und doch wäre eine solche Prüfung erwünscht, einerseits um den Rechnungen von Müller grössere experimentelle Sicherheit zu geben, andererseits um die ja auch an sich interessante Frage nach dem Bromjodgleichgewicht durch direkte Messung zu beantworten.

Das nächstliegende Mittel für diesen Zweck wäre heute wohl der Astonsche Massenspektrograph. Aber den, zumal mit der nötigen Widerstandsfähigkeit gegen freie Halogene zu bauen, wäre eine recht grosse und kostspielige Aufgabe. Leichter versprach folgender Weg zum Ziele zu führen:

---

[1]) S. 21, $\sqrt{K_{2\,BrJ}} = 0{\cdot}114$.

[2]) S. 24.

Wenn sich Brom und Jod in erheblichem Masse zu Bromjod umsetzen, so muss die Dissoziation des Jods in Atome, die ja bei relativ gut zu handhabenden Temperaturen erheblich ist, durch Zusatz von Brom zurückgedrängt werden — und das kann durch Dampfdichtemessungen verfolgt werden. Zu dem Zweck sollte so verfahren werden, dass drei Quarzröhrchen (etwa je 50 *CC*) mit langen kapillaren Stielen gleichzeitig in einem elektrischen Ofen auf etwa 1200° erhitzt wurden; eine mit reinem Jod gefüllt, eine mit reinem Brom, eine mit einem Gemenge beider, im übrigen natürlich luftleer. Nach dem Ausgleich der Temperatur sollten die beiden ersten durch Zerschlagventile gegen einen Raum von $^1/_2$ Atmosphäre Druck geöffnet werden, die letztere gegen eine Atmosphäre. Wenn danach die Kapillaren wieder verschlossen werden und nach der Abkühlung der Inhalt der Gefässe titriert wird, so muss ohne Bildung von Bromjod (bei geeignetem Verhältnis $J_2 : Br_2$ in der Mischfüllung) in dem Mischgefäss ebensoviel Halogen vorhanden sein, wie der Summe der Einzelgefässe entspricht, bei Bildung von Bromjod entsprechend mehr.

Diese Versuche machten Schwierigkeiten dadurch, dass die Erschütterungen beim elektromagnetischen Zertrümmern der Ventile meist mehr zerbrachen als beabsichtigt war. Wir verzichteten daher auf die Füllungen bei $^1/_2$ Atmosphäre und füllten alle drei Röhrchen so, dass sie bei 1200° etwas über eine Atmosphäre Druck hatten, liessen dann die Kapillaren am Ende durch Erhitzen aufblasen und schmolzen sie nach dem schnell erfolgten Druckausgleich wieder zu. Auch die so gewonnenen Daten genügen unserem Zweck, wie folgende Überlegung zeigt.

In den Gefässen I und II (die mit reinem Brom bzw. Jod gefüllt sind) sei n_1 die Zahl der durch Titration ermittelten Mole Br_2 bzw. J_2, n_2 die Molzahl, die sich aus der Gasgleichung ergibt; dann ist der Dissoziationsgrad:

$$\alpha = \frac{n_2 - n_1}{n_1}, \qquad K = \frac{4\, n_1^2 \cdot \alpha^2}{v\, n_1 (1 - \alpha)}.$$

Im Gefäss III (Bromjodgemisch) seien nun gefunden $a + b$ Mole Brom + Jod, die sich nach dem aus der Einwage bekannten Verhältnis in a Mole J_2 und b Mole Br_2 zerlegen lassen[1]).

Sind nun nach $Br_2 + J_2 = 2\,BrJ$ x Mole Br_2 mit x Molen J_2 zu $2x$ Molen BrJ zusammengetreten, und ferner y Mole J_2 bzw. z Mole

[1]) Es scheint auf den ersten Blick, als sei diese Zerlegung nicht statthaft, weil ja J_2 stärker sich ausdehnt durch Dissoziation als Br_2. Aber eine nähere Überlegung ergibt, dass der Einwand nicht zu Recht besteht.

Br_2 in Atome zerfallen, so setzt sich die für Gefäss III aus $p \cdot v = nRT$ errechnete Molzahl zusammen aus:

$$(a - x - y)J_2 + (b - x - z)\,Br_2 + 2xJBr + 2yJ + 2zBr = a + b + y + z = n_2.$$

Weiter gilt für die Joddissoziation $K_J = \frac{4y^2}{(a - x - y)\,v}$, für die des Broms $K_{Br} = \frac{4z^2}{(b - x - z) \cdot v}$. In diesen drei Gleichungen sind a und b bekannt, wie oben dargelegt, K_J und K_{Br} ergeben sich (direkter als durch Bezugnahme auf ältere Arbeiten) aus den Messungen der Gefässe I und II; es bleiben somit die drei Unbekannten x, y, z, deren Werte daher — allerdings in etwas langwieriger Rechnung wegen einer unhandlichen quadratischen Gleichung für z — mit aller wünschenswerten Sicherheit zu ermitteln sind.

Die liefern uns dann die Gleichgewichtskonstante der Bromjodbildung:

$$K_{BrJ} = \frac{(a - x - y) \cdot (b - x - z)}{4x^2}.$$

Unsere Versuche sind bei einer absoluten Temperatur von 1495° ausgeführt worden. Die folgende Tabelle enthält ihre Ergebnisse, wobei alle Werte in Millimolen auf ein Liter angegeben sind.

Versuch	P Atm.	n_2	Gefäss I: Jod			Gefäss II: Brom		
			n_1	a	K_J	n_1	a	$K_{Br} \cdot 10^3$
1	0·9895	8·062	5·20	0·550	0·0140	7·045	0·145	0·694
2	0·9928	8·090	5·23	0·547	0·0138	7·000	0·156	0·804

Versuch	Gefäss III: Brom + Jod					
	a	b	x	y	z	K_{BrJ}
1	2·624	3·796	1·250	1·106	0·586	0·1000
2	3·140	3·140	1·349	1·301	0·509	0·0862

Es ist daher die Konstante der Bromjodbildung: $K = \frac{[Br_2] \cdot [J_2]}{4\,[BrJ]^2}$ nach diesen Messungen im Mittel 0·0931 bei 1495°, nach den Berechnungen von Müller ist sie 0·0130 bei 597·8°. Berechnen wir aus beiden nach der Näherungsgleichung des Nernstschen Wärmesatzes die Wärmetönung: $U = -4{\cdot}571 \cdot T \cdot \log K$, so erhalten wir aus unseren Daten 7060 cal. für 1495°, aus denen von Müller 4980 cal. für 577·8°.

Die Differenz ist zwar nach ihrem absoluten Betrag nicht sehr gross, aber doch wesentlich grösser, als dass sie durch Versuchsfehler auf der einen oder anderen Seite erklärbar wäre. Wenn überhaupt die Deutung von Müller für die hemmende Wirkung des Jods richtig ist — und daran dürfte nicht zu zweifeln sein — so geht das K_{BrJ} nur mit der Quadratwurzel in seine Rechnung ein. Müllers Geschwindigkeitskonstante $k_{E'}$ müsste von 0·0100 auf 0·0119 gesteigert werden um über K_{BrJ} 7060 cal. zu liefern, oder die Konstante von Linds Messungen müsste entsprechend verkleinert werden. Beides liegt ausserhalb der Fehlergrenzen, und auch eine Summierung der möglichen Fehler der beiden Geschwindigkeitsmessungen würde, selbst wenn man jedem den unwahrscheinlichen Wert von 5 % zuschreibt, erst die Hälfte des Unterschiedes zwischen 4980 und 7060 cal. beseitigen.

Aber das wäre immerhin eine mögliche Fehlergrenze. Eine ähnliche darf man äussersten Falles unseren Messungen zuschreiben; 14 % ist der Unterschied der beiden Versuche — deren einzelne Bestimmungsstücke zwar viel genauer sind, wie die sehr befriedigende Übereinstimmung mit den alten Messungen der Dissoziation von Brom und Jod ergibt, die aber durch Summierung ihrer Fehler immerhin unsicherer werden. Lässt man diese ganzen 14 % als Fehler des Mittels zu, so bedeutet das wieder 1000 cal. und die Übereinstimmung von Müllers 4980 ± 1000 cal. mit unseren 7060 ± 1000 cal. wäre praktisch vollständig.

Aber es ist noch eine andere Möglichkeit. Wir haben bei der Rechnung die Nernstsche Näherungsgleichung benutzt und als Summe der chemischen Konstanten dabei Null genommen. Dass die spezifischen Wärmen von Brom und Jod und von Bromjod merklich verschieden sein werden, ist nicht wahrscheinlich. Aber dass die chemische Konstante von Bromjod nicht genau der Mittelwert derer von Brom und von Jod ist, ist immerhin möglich. Setzen wir

$$\log K = -\frac{U}{4{\cdot}571 \cdot T} + 0{\cdot}50,$$

so erhalten wir für beide Messungsreihen $U = 3676$ cal. und das ist nun natürlich derselbe Wert, der sich aus den beiden Paaren von $\log K$ und T nach dem zweiten Hauptsatz ergibt.

Diese $\sum \nu C = 0{\cdot}5$ würde bedeuten, dass die chemische Konstante von Bromjod nicht 3·55, das Mittel zwischen $Br_2 = 3{\cdot}2$ und $J_2 = 3{\cdot}9$ wäre, sondern um 0·25 grösser $= 3{\cdot}8$. Auch diese Abweichung liegt wohl gerade an der Grenze des Möglichen, und so wird man voraus-

sichtlich am richtigsten tun, alle diskutierten Fehlermöglichkeiten für die beobachtete Abweichung gemeinsam verantwortlich zu machen, die dann durchaus in den Grenzen der Möglichkeit liegt.

Dann aber ergeben unsere Messungen eine ausgezeichnete Bestätigung der Berechnungen von Müller und der Deutung, die er mit ihnen der Hemmung gegeben hat, welche die Bromwasserstoffbildung durch Jod erfährt. Es ist sehr bedauerlich, dass die Deutung, welche wir (Bodenstein und Müller) dieser Hemmung zuerst zu geben versucht haben, den weiteren Messungen gegenüber nicht aufrecht erhalten werden konnte: sie sollte auf einer Verarmung des Systems an Bromatomen infolge langsamer Nachlieferung durch den Zerfall der Brommolekeln beruhen, und hätte erlauben müssen, die Geschwindigkeit dieses Zerfalls zu berechnen. Aber die Deutung von Müller ist in sich geschlossen und nicht anzufechten, und so ist es erfreulich, dass sie sich durch diese unabhängigen Gleichgewichtsmessungen bestätigen liess.

Zusammenfassung.

Durch Gasdichtemessungen an Brom, an Jod und an einem Gemenge beider, die gleichzeitig bei 1495° absolut ausgeführt wurden, liess sich die Konstante der Bromjodbildung: $K = \frac{[J_2] \cdot [Br_2]}{4\,[JBr]^2}$ ermitteln. Ihr Wert beträgt 0·093 bei 1495° abs. und stimmt damit, unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten, befriedigend überein mit dem Wert 0·0130 bei 577·8° abs., der sich aus der vorhergehenden Arbeit von Müller ergibt.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die physikalisch-chemischen Prozesse beim Zusammenbacken von ungeschmolzenen Pulvern.

Von

J. Arvid Hedvall [1]).

(Mit 12 Figuren im Text und 18 Diagrammen.)

(Eingegangen am 26. 6. 26.)

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass pulverförmige Massen beim Erhitzen mehr oder weniger hart zusammenbacken. Je nach der Art des Pulvers und den Erhitzungsbedingungen wird die Festigkeit des gepressten oder nicht gepressten Pulvers grösser oder kleiner. Es ist bekannt, dass die Festigkeit mit steigender Erhitzungstemperatur und festerem Pressen der zu erhitzenden Pastillen wächst, jedenfalls in den Fällen, wo keine chemischen Reaktionen in der Masse stattfinden. In den Fällen, wo ein pulverförmiger chemisch einheitlicher Stoff zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird, oder, wo in einem Gemisch von verschiedenen chemischen Stoffen Eutektika oder flüssige Reaktionsprodukte gebildet werden, bietet die Erscheinung von dem hier angelegten Gesichtspunkte nichts von Interesse dar. Es ist ohne weiteres klar, dass die Schmelze beim Erstarren die ungeschmolzenen Körner zusammenkitten wird. Von grossem Interesse sind aber namentlich die in der Metallographie beobachteten Beispiele von einem ähnlichen Zusammenbacken beim Erhitzen auch von solchen pulverförmigen Massen, wo ein Auftreten geschmolzener Phasen bei den angewandten Temperaturen ausgeschlossen gewesen ist. Unter anderen haben Versuche von Tammann [2]) und Schülern gezeigt, dass in metallischen Pulvern diese Erscheinung bei Temperaturen, die ausserordentlich viel tiefer liegen als die Schmelztemperaturen, auftreten kann. Sie ist aber — wie andere Befunde zeigen — gar nicht an den metallischen Zustand gebunden, sondern ist auch bei Stoffen der verschiedensten Art beobachtet worden. Pulver von Oxyden, Silikaten und anderen Ver-

[1]) Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch Subventionen von Jernkontoret und der Kgl. Technischen Hochschule Stockholm während der Jahre 1925 und 1926 ermöglicht. Bei der experimentellen Arbeit und beim Zeichnen der Diagramme und Figuren ist mir Herr Ingenieur E. Helin behilflich gewesen.

[2]) Vgl. Tammann, Lehrbuch der Metallographie.

bindungen können alle unter gewissen Bedingungen zusammenbacken, und zwar ohne dass Schmelzen während der Erhitzung gebildet werden. Auch in solchen Fällen kann die Erscheinung sowohl in homogenen Stoffen wie in Gemischen auftreten. Von chemischen Reaktionen ist sie also nicht bedingt. Es ist aber auffallend, dass auch in solchen Gemischen, wo chemische Reaktionen zwischen lauter festen Stoffen verlaufen und wo keine flüssigen Reaktionsprodukte erzeugt werden, die Zusammenbackung fester wird.

Eine Gruppe von solchen Reaktionen, die der Verfasser unter dem Namen „Platzwechselreaktionen“ [1]) beschrieben hat, zeigt dieses Verhalten sehr deutlich.

Dass die besprochene Erscheinung auch das Interesse der Techniker erweckt hat, ist kein Wunder, da eine Reihe von metallurgischen, keramischen und anderen Industriezweigen sogar zum Teil darauf aufgebaut ist. Im allgemeinen hat man aber nicht studiert, in welchem Grade die Zusammenbackung mit dem Auftreten von Schmelzen zusammenhängt, d. h. man hat sich nicht darüber klar gemacht, welche Rolle die Prozesse in den ungeschmolzenen Massen spielen. Folgender Versuch zu einem Unterscheiden von Prozessen, wo Schmelzen mitspielen, und, wo der Einfluss geschmolzener Phasen ausgeschlossen ist, zeigt aber, dass auch von seiten der Techniker Beobachtungen gemacht worden sind, die sich mit den hier näher zu besprechenden decken:

Kühl schlägt in seinem Buch „Die Chemie der hydraulischen Bindemittel“ folgendes vor: „Unter Frittung verstehen wir einen Erhitzungsvorgang, bei welchem das brennende Gut sein Gefüge im festen Zustande verdichtet, ohne dass Spuren einer flüssigen Phase auftreten“ und „mit Sinterung bezeichnen wir einen Erhitzungsvorgang, bei welchem das zu brennende Gut sein Gefüge dadurch verdichtet, dass es teilweise in die flüssige Phase übergeht, ohne dass indessen die feste Phase auch nur zeitweise völlig verschwindet und das Material tropfbar flüssig wird.“

In Anbetracht dessen, dass die genannten Begriffe in der metallurgischen und keramischen Praxis Prozesse bedeuten, wo ein Unterscheiden im Kühlschen Sinne gar nicht zutrifft, muss es als ein a priori misslungener Versuch betrachtet werden, gerade den Worten

[1]) Vgl. Zeitchr. f. anorg. u. allgem. Chemie **122**, 181; **128**, 1; **135**, 49; **140**, 243 und die Tammann-Festschrift **154**, 1. Vgl. auch die Übersicht in Journ. of phys. Chemistry **1925** vom Verfasser: „On the reactivity of solids“.

Frittung und Sinterung einen verschiedenen theoretischen Inhalt beizulegen. Dass weder der Versuch von Kühl noch von anderen, die in demselben oder ähnlichem Sinne gemacht worden sind, genügend beachtet wurden, hat allerdings einen viel tieferen Grund. Man weiss nämlich noch heutzutage nur in sehr wenigen Fällen, welche Eigenschaften oder in welchem Grade die Eigenschaften erhitzter Pulvermassen den Umsetzungen vor und nach dem Auftreten geschmolzener Phasen zuzuschreiben sind.

In der vorliegenden Abhandlung sind Systeme mit Schmelzen nicht behandelt. Es werden dagegen die Resultate einer Untersuchung mitgeteilt über die Art und Wirkungsweise derjenigen Faktoren, die ein Zusammenbacken in festen Pulvern verursachen. Es hat sich gezeigt, dass diese Faktoren teils von physikalischer, teils von chemischer Art sind, und dass die grössten Effekte erhalten werden, wenn sie alle gleichzeitig einwirken dürfen.

Wie gewöhnlich sind während der Untersuchung einige interessante Beobachtungen gemacht worden, deren vollständige Aufklärung einer späteren Arbeit überlassen werden müsste. Vor allem gilt dies von der Art der Fortpflanzung einer chemischen Reaktion in einer aus pulverförmigem Material gepressten Pastille in dem Falle, dass Gase aus der Masse entweichen.

Nach einer Erörterung über die Art der genannten Faktoren wird auf den Einfluss von 1. Erhitzungstemperatur, 2. Erhitzungsdauer, 3. Korngrösse, 4. Kornform, 5. Pressungsgrad und 6. Chemischen Reaktionen eingegangen.

Als Versuchsmaterial wurden Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd gewählt. In den dem Moment 6 entsprechenden Versuchen wurden diese Präparate in einer reduzierenden oder oxydierenden Atmosphäre oder mit Calciumoxyd oder Kieseldioxyd erhitzt. Durch diese Präparatenwahl wurde erreicht, dass die erhaltenen Resultate auch einen technischen Wert besitzen. Aus einer Reihe früherer Erfahrungen schien es nämlich dem Verfasser wahrscheinlich, dass das Zusammenbacken von Erzpulvern bei dem wichtigen Gröndahlschen Brikettierungsverfahren sogar hauptsächlich Prozessen ohne Mitwirkung von Schmelzen zuzuschreiben wäre. Nach dieser Auffassung würde also die Festigkeit des Produkts ihren Grund haben — oder wenigstens haben können —, teils in rein physikalischen Veränderungen der Körner, teils in der Oxydation von dem Eisenoxyduloxyd des ursprünglichen Erzpulvers zu dem Eisenoxyd des Produkts. Wenn die Richtigkeit dieser Auffassung ge-

zeigt werden könnte, so stellte sich ein anderes Problem von nicht geringerem Interesse auf. Wäre es nämlich möglich, einem Fe_3O_4-Pulver durch Erhitzen und Oxydieren eine für Brikettierungszwecke nötige Festigkeit beizubringen, so wäre es vielleicht auch möglich, ähnliche zusammenhängende Produkte aus einem Fe_2O_3-Pulver herzustellen, wenn das Pulver in der Hitze einer reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt werden würde. Dadurch würde nämlich eine Methode geschaffen sein, Eisenglanzschliech ohne Zusätzen oder Reduktion zu metallischem Eisen zu brikettieren.

Um die Prozesse in den Pulvermassen verfolgen zu können, musste eine Eigenschaft der erhaltenen Produkte beobachtet werden, deren Veränderungen teils zahlenmässig gemessen werden konnten und teils so genau wie möglich den Veränderungen in den Pulvermassen entsprach. Wie weiter unten näher angegeben werden soll, eignet sich zu diesem Zweck sehr wohl die Bruchfestigkeit gegen Druck und die Verkleinerung des Durchmessers der Pastille während der Versuche.

Behandlung der Präparate und Messung der Schwindung und Druckfestigkeit.

Von sämtlichen Oxydpräparaten wurden Pastillen von 10·2 mm Durchmesser und etwa 7 mm Höhe zu der gewünschten Ausgangsfestigkeit (K_t°) gepresst. Die Pastillen wurden unter den in der Übersicht S. 39—43 angegebenen Bedingungen erhitzt und wieder abgekühlt. Die Erhitzungen wurden in einem Silitofen auf die Weise vorgenommen, dass der Ofen zuerst auf die betreffende Versuchstemperatur eingestellt wurde, dann ein Schiffchen mit 5 bis 6 Pastillen schnell eingeschoben und während der bestimmten Zeit erhitzt. Durch eine Gasglocke, einen Gasmesser und Waschflaschen wurde das Überleiten von trockenen Gasen bestimmter Zusammensetzung und Geschwindigkeit ermöglicht. Eine Heizvorrichtung unmittelbar vor dem Ofen ermöglichte eventuelles Vorwärmen des Gases. Folgende Versuchstemperaturen wurden gewählt: 636°, 736°, 836°, 887°, 937°, 1039°, 1158° und 1265°.

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurde ein Apparat nach der in Fig. 1 angegebenen Konstruktion gebraucht. Die in dem Ofen erhitzte und nachher abgekühlte Pastille wurde auf die Platte B gelegt. Auf die obere Oberfläche der Pastille kam eine kleine Stahlplatte, worauf der verstellbare Druckstift S ruhte. In der Ausgangsstellung wurde der Hebelarm H horizontal eingestellt und das verschiebbare

Gewicht Q wurde so reguliert im Verhältnis zu dem festen, dass in dieser Lage kein Druck auf der Platte lastete. Wenn Q dann mit der Kurbel V kontinuierlich nach rechts verschoben wurde, so konnte in dem Momente, wo die Pastille zusammenbrach, die Lage von Q abgelesen und damit der Druck in Kilogramm pro Quadratzentimeter berechnet werden.

Während der Erhitzung schwinden die Pastillen mehr oder weniger stark und bekommen im allgemeinen auch etwas aufstehende Kanten. Dadurch wird es unmöglich, eine Druckplatte zu benutzen, die grösser oder gerade so gross wie die Pastillenoberfläche wäre. Es ist auch nicht möglich, einen Normalzylinder aus den Pastillen auszudrehen, weil das Material zu spröde ist. Es blieb daher nichts anderes übrig, als mit einer Stahlplatte zu arbeiten, die genügend kleiner als die Pastillenoberfläche war, um die Wirkung der aufstehenden Kanten auf-

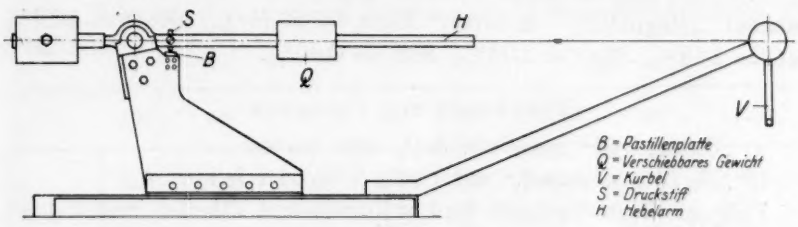


Fig. 1.

zuheben. Es wurde dabei natürlich darauf geachtet, dass die Platte nicht so klein gewählt wurde, dass sie als Keil wirken könnte. Die Versuche haben gezeigt, dass auf diese Weise bei Anwendung derselben Pulverpräparate leicht reproduzierbare Werte erhalten werden konnten. Es handelt sich natürlich bei dieser Untersuchung in erster Linie nicht darum, die präzisen Absolutwerte der Festigkeiten zu ermitteln, sondern vielmehr darum, dass die Werte einer Versuchsreihe miteinander vergleichbar werden.

Folgende Präparate wurden bei den Untersuchungen angewendet.

Synthetisches Eisenoxyd.

a) Körniges, aus Ferrooxalat bei etwa 600° hergestelltes Fe_2O_3 mittlerer Korngrösse, etwa 0·005 mm², wird als „Oxalatoxyd" bezeichnet.

b) Schuppiges, aus Ferrosulfat bei etwa 600° hergestelltes Fe_2O_3 mittlerer Korngrösse, etwa 0·005 mm², bezeichnet „Sulfatoxyd".

Synthetisches Eisenoxyduloxyd.

Körniges, aus Fe_2O_3 durch Reduktion bei etwa 400° in Wasserstoff und Wasserdampf nach Hilpert und Beyer[1]) hergestelltes Fe_3O_4 von viel geringerer Korngrösse als vorige Präparate. Wird als „Fe_3O_4 synthetisch“ bezeichnet. Analyse: 72·14% *Fe* (berechnet für Fe_3O_4 72·36% *Fe*).

Mineralisches Eisenoxyd.

a) Schuppiges Eisenglanzpulver mittlerer Korngrösse, etwa 0·01 mm², bezeichnet „Eisenglanz a“.

b) $D : o$ 25% etwa 0·01 mm² + 75% > 0·068 mm² bezeichnet „Eisenglanz b“. Analyse von a) und b): $Fe_2O_3 = 98·77\%$, $CaO = 0·54\%$, $MgO = 0·11\%$, $SiO_2 = 0·57\%$.

Mineralisches Eisenoxyduloxyd.

Körniges Magnetitpulver mittlerer Korngrösse, etwa 0·005 mm², bezeichnet „Magnetit“. Analyse: $Fe_3O_4 = 93·76\%$, $MnO = 1·19\%$, $CaO = 1·45\%$, $MgO = 2·32\%$, $SiO_2 = 0·86\%$.

Präparate mit Zusätzen.

a) „Oxalatoxyd“ mit *CaO*, SiO_2 oder beiden.

b) „Fe_3O_4 synthetisch“ mit *CaO*, SiO_2 oder beiden.

Folgende Bezeichnungen sind in Kurven und Tabellen angewendet:

Die Bruchfestigkeit der Pastillen gegen Druck in Kilogramm/Quadratzentimeter vor der Ofenbehandlung ist K_t^o, nach Erhitzen ohne Reduktion oder Oxydation K_t^u, nach Erhitzen und Reduktion K_t^r, nach Erhitzen, Reduktion und Wiederoxydation K_t^{r+ox} und nach Erhitzen und Oxydation K_t^{ox}. Analog werden die betreffenden Durchmesser mit D^o, D^u usw. bezeichnet.

Die Knietemperatur ist die Temperatur, wo sowohl die Druckfestigkeit wie die Durchmesserverkleinerung stark vermehrt wird.

In sämtlichen Diagrammen[2]) I bis XVIII sind die Bruchfestigkeiten und Verkleinerungen der Durchmesser (als Prozent des ursprünglichen) als Ordinaten und die Versuchstemperaturen als Abszissen eingetragen.

Der mittlere Fehler der Bestimmungen (Anzahl = n) ist mit η bezeichnet.

Die Bruchfestigkeiten werden unten bei der Beschreibung der Diagramme angegeben. Die Temperaturen sind, wo anderes nicht angegeben ist, überall dieselben und in derselben Reihenfolge wie unter I.

[1]) Vgl. Ber. d. D. Chem. Ges. **44** (2), S. 1612.

[2]) Sämtliche Diagramme sind mit römischen Ziffern bezeichnet.

Die Anzahl der Versuche (n), die η-Werte und die Durchmesserbestimmungen konnten ihres Umfangs wegen gemäss dem Wunsche der Schriftleitung nicht tabellenmässig wiedergegeben werden. Als Beispiele der Genauigkeit werden aber die η-Werte unter I mitgeteilt.

Übersicht der Diagramme.

Sämtliche Ofenbehandlungen mit Ausnahme von in Diagramm II 30 Minuten.

I.

„Oxalatoxyd" von $K_t^o = 2{\cdot}25$ erhitzt (Luft), reduziert (15% CO + 85% CO_2 250 cm³/Min.) oder reduziert und wiederoxydiert (Luftabkühlung). Die entsprechenden K_t^u-, K_t^r- und K_t^{r+ox}-Werte und ihre aus im wie gewöhnlich 3 bis 4 Einzelbestimmungen berechneten η-Werte werden hier bei den in Frage kommenden Versuchstemperaturen mitgeteilt:

	636°	736°	836°	887°	937°	1039°	1158°	1265°	
K_t^u	2·60	4·49	7·06	12·55	14·35	64·52	189·17	403·00	kg/cm²
$\eta \pm$	0·09	0·31	0·37	0·25	0·13	1·33	3·02	5·00	„
K_t^r	3·45	6·15	8·47	13·78	22·54	80·32	242·61	498·60	„
$\eta \pm$	0·31	0·12	0·33	0·26	0·29	0·85	3·09	16·10	„
K_t^{r+ox}	4·40	9·01	15·59	19·00	26·61	142·45	320·78	816·00	„
$\eta \pm$	0·21	0·33	0·27	0·03	2·00	—	3·59	12·00	„

Die r-Pastillen sind schon nach der Behandlung bei 636° durch die ganze Masse reduziert. Die u- und $r + ox$-Pastillen sind bei 1039° und höher schwarz. Die Bruchflächen sämtlicher Pastillen sind über 1039° glänzend schwarz. Knietemperatur = etwa 935°.

II.

$D : o$ wie in I behandelt, aber während 60 Minuten. Aussehen der Pastillen und Knietemperatur wie in I.

K_t^u	3·96	5·78	11·17	16·16	20·66	97·94	213·00	444·00
K_t^r	4·37	7·60	11·72	17·91	29·10	109·78	262·61	817·30
K_t^{r+ox}	7·89	13·17	16·22	24·30	39·80	143·29	368·29	1527·00

III.

„Oxalatoxyd" von $K_t^o = 25{\cdot}1$ wie in I behandelt. Aussehen der Pastillen wie in I. Knietemperatur = etwa 890°.

K_t^u	26·44	40·20	52·10	67·77	165·97	521·52	1222·00	1777·00
K_t^r	37·61	44·70	57·70	84·23	202·00	900·00	1699·00	2214·00
K_t^{r+ox}	42·12	52·30	66·50	95·40	232·50	1269·00	2357·00	2810·00

IV.

„Oxalatoxyd" von $K_t^o = 2{\cdot}25$ in 10% $CO + 90\%$ CO_2 (167 cm³/Min.) reduziert. Die Analysen und Festigkeitsbestimmungen der bei verschiedenen Temperaturen reduzierten Pastillen ergaben:

	636°	736°	836°	887°	937°	1039°	1158°	1265°	ber. f. Fe_3O_4
Proz. Fe^{II}	18·49	24·35	24·50	24·24	27·58	23·52	21·47	24·48	24·12
„ Fe^{III}	54·86	50·20	49·52	49·82	46·16	50·66	52·62	49·82	48·24
K_t^r	4·76	6·94	22·21	34·48	58·05	199·14	371·46	497·71	

Aussehen der Pastillen und Knietemperatur wie in I.

V.

$D:o$ wie in IV behandelt, aber mit der doppelten Überleitungsgeschwindigkeit des Gases (333 cm³/Min.). Analysen und Festigkeitsbestimmungen (Temperatur wie vorher):

Proz. Fe^{II}	20·33	20·01	20·98	23·96	23·84	23·88	25·01	25·25
„ Fe^{III}	53·48	54·19	52·27	49·76	50·26	50·02	48·57	49·26
K_t^r	4·41	8·10	24·74	44·67	63·76	212·05	408·30	554·55

Aussehen der Pastillen und Knietemperatur wie in I.

VI.

$D:o$ in 25% $CO + 75\%$ CO_2 (167 cm³/Min.) reduziert. Analysen und Festigkeitsbestimmungen (Temperatur wie vorher):

Proz. Fe^{II}	20·78	23·85	23·72	24·39	31·73	39·66	51·75	54·18
„ Fe^{III}	53·69	50·83	50·82	50·37	43·15	35·48	25·06	22·43
K_t^r	6·02	18·16	45·80	64·18	91·42	279·85	429·60	583·90

Wie ersichtlich ist oberhalb etwa 887° die Reduktion weiter gegangen als in IV und V zufolge des CO-reicheren Gases. Aussehen der Pastillen und Knietemperatur wie in I.

VII.

„Sulfatoxyd" von $K_t^o = 3{\cdot}10$ wie in I behandelt. Eine Verdunkelung der Pastillenfarbe tritt ein bei etwas niedrigeren Temperaturen als in I. Knietemperatur zwischen 850° und 935°.

K_t^u	4·10	5·48	7·00	13·48	24·47	108·92	663·90	877·00
K_t^r	4·41	7·58	10·51	17·44	66·78	363·56	968·30	1284·90
K_t^{r+ox}	6·44	10·84	14·08	20·65	124·83	431·31	1277·70	1571·00

VIII.

„Fe_3O_4 synthetisch" von $K_t^o = 2{\cdot}25$ in N_2 erhitzt. Nach der Behandlung bei 1039° und höher hatten die Pastillen ein viel dichteres Aussehen, oberhalb 1158° glänzend schwarz. Knietemperatur = etwa 890°.

K_t^u	2·37	2·42	2·42	2·89	10·06	61·53	286·75	608·50

IX.

$D:o$ in Luft (416 cm³/Min.) oxydiert. Aussehen der Pastillen wie in VIII. Wegen des Minimums der Kurve gibt es keine Knietemperatur in gewöhnlichem Sinne. Die Kurve steigt aber stark über 1040°.

K_t^{ox}	16·22	16·22	15·96	15·98	9·67	10·18	27·97	128·50

X.

„Eisenglanz a" von $K_t^o \sim 0{\cdot}0$ in Luft erhitzt. Beim Pressen der Pastillen wurde das Pulver mit Wasser gefeuchtet, das aber nachher vor der Ofenbehandlung verdampft wurde. Nach der Behandlung bei 1039° waren die Bruchflächen sämtlicher Pastillen glänzend schwarz. Knietemperatur zwischen 890° und 935°.

K_t^u	2·05	4·16	5·84	7·89	15·47	84·66	238·57	385·00

XI.

„Eisenglanz b" von $K_t^o \sim 0{\cdot}0$ wie in X behandelt. Aussehen, Pressen der Pastillen und Knietemperatur wie in X.

	836°	887°	937°	1039°	1158°	1265°
K_t^u	0·32	0·66	3·47	13·24	16·39	22·01

XII.

„Magnetit" von $K_t^o = 5{\cdot}74$ in N_2 erhitzt. Pressen der Pastillen wie in X. Nach der Behandlung bei 1039° wurde eine deutliche Veränderung des Korns beobachtet. Knietemperatur = etwa 890°.

K_t^u	6·30	11·18	18·05	22·66	36·11	138·06	444·10	686·00

XIII.

A. $D:o$ oxydiert in Luft (133 cm³/Min.).

K_t^{ox}	121·50	152·58	189·03	214·62	234·84	284·12	367·33	580·23

B. $D:o$ von $K_t^o = 12{\cdot}75$ in Luft (333 cm³/Min.) Eigenschaften und Pressen der Pastillen wie in XII mit Ausnahme von den Veränderungen zufolge der Fe_2O_3-Bildung.

K_t^{ox}	364·00	498·00	520·50	312·50	435·00	564·00	769·00	975·00

XIV[1]).

„Oxalatoxyd" von $K_t^o = 2{\cdot}25$ rein oder mit Zusatz von 4·3% glasigem oder gefälltem SiO_2 in Luft erhitzt. Nach der Behandlung bei 1158° sind sämtliche Pastillen glänzend schwarz. Knietemperatur = etwa 935°.

K_t^u	4·16	4·84	5·75	6·38	6·88	34·83	309·07	Fe_2O_3 + glas. SiO_2
K_t^u	3·34	3·34	3·38	7·00	13·64	80·59	730·00	Fe_2O_3 + gef. SiO_2
K_t^u	4·26	4·38	4·84	5·02	5·35	20·80	174·25	Fe_2O_3

XV[1]).

$D:o$ wie in XIV rein oder mit Zusätzen von 0·17% CaO oder von 0·17% CaO + 4·3% gef. SiO_2. Aussehen der Pastillen und Knietemperatur wie in XIV.

K_t^u	3·54	3·55	3·55	3·56	3·67	17·38	361·30	$Fe_2O_3 + CaO$
K_t^u	3·34	3·43	3·45	7·00	13·62	80·42	727·00	$Fe_2O_3 + CaO$ + gef. SiO_2
K_t^u	3·34	3·38	3·43	3·49	3·76	17·25	356·45	Fe_2O_3

XVI[1]).

„Fe_3O_4 synthetisch" von $K_t^o = 2{\cdot}25$ rein oder mit Zusatz von 5% glasigem SiO_2 in N_2 erhitzt. Nach der Behandlung bei 1158° erhalten sämtliche Pastillen ein dichteres Aussehen, aber bloss die aus reinem Fe_3O_4 werden glänzend schwarz. Knietemperatur = etwa 890°.

K_t^u	4·72	7·87	11·04	17·94	26·00	475·20	695·50	Fe_3O_4 + glas. SiO_2
K_t^u	2·37	2·42	2·42	2·89	10·06	61·53	286·75	Fe_3O_4

[1]) In Diagramm XIV bis XVI ist die höchste Temperatur 1265° ausgeschlossen.

XVII[1]).

$D:o$ rein oder mit Zusatz von 5% CaO in N_2 erhitzt. Aussehen der Pastillen und Knietemperatur wie in XVI.

K_t^u	4·03	6·56	10·76	23·18	167·71	548·45	767·02	$Fe_3O_4 + CaO$
K_t^u	2·45	2·45	2·88	4·90	19·41	166·13	364·76	Fe_3O_4

XVIII[1]).

$D:o$ rein oder mit Zusatz von 5% CaO + 5% glasigem SiO_2 in N_2 erhitzt. Aussehen der Pastillen und Knietemperatur wie in XVI.

K_t^u	5·81	8·13	17·34	24·25	43·69	126·91	376·90	$Fe_3O_4 + CaO$ + glas. SiO_2
K_t^u	2·37	2·42	2·42	2·89	10·06	61·53	286·75	Fe_3O_4

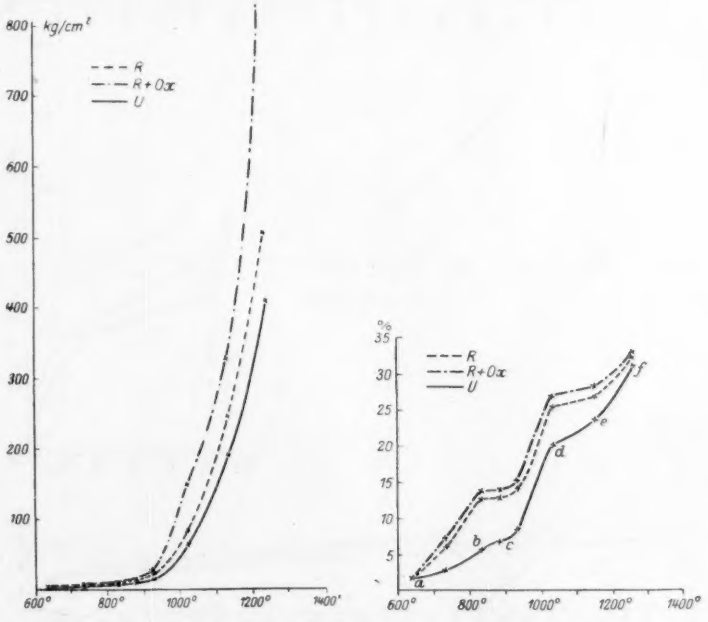


Diagramm I.

[1]) In Diagramm XVII und XVIII ist die höchste Temperatur 1265° ausgeschlossen.

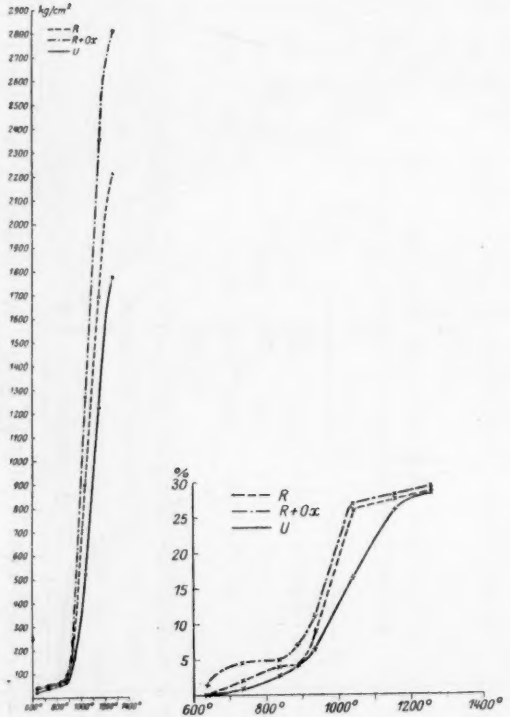


Diagramm III.

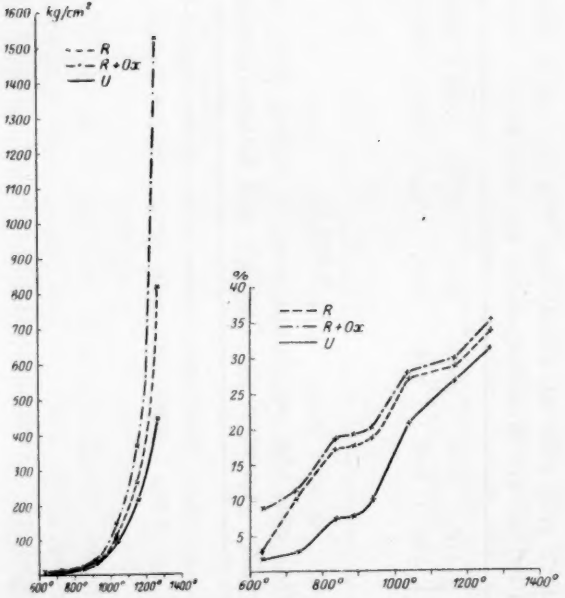


Diagramm II.

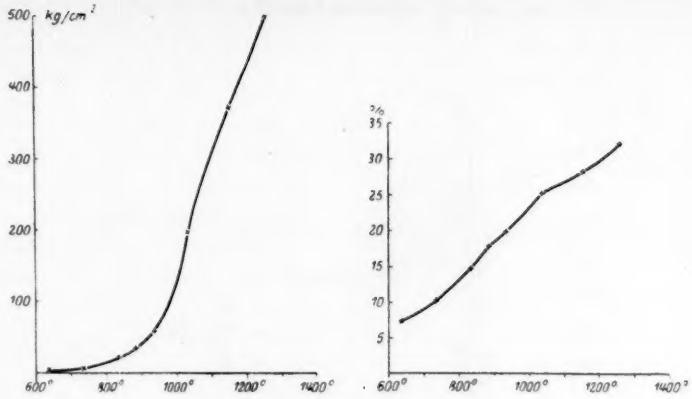


Diagramm IV.

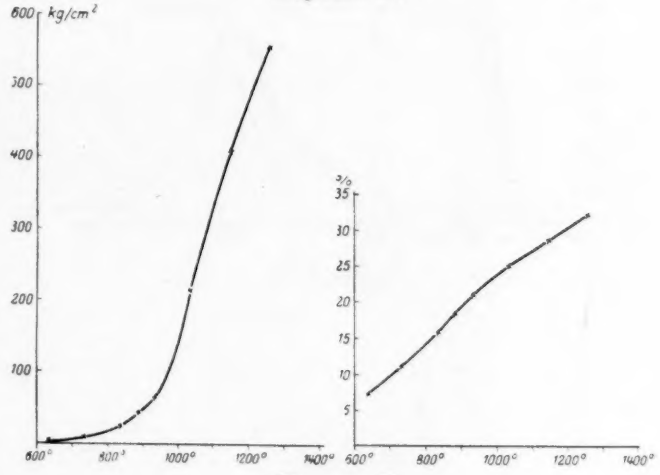


Diagramm V.

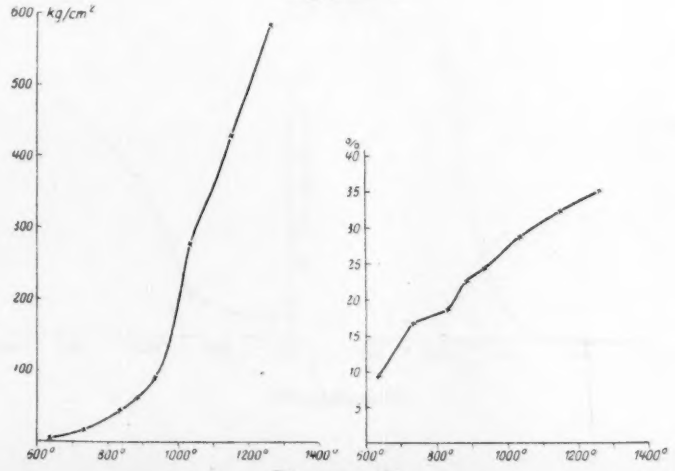


Diagramm VI.

Diagramm II.

Diagramm III.

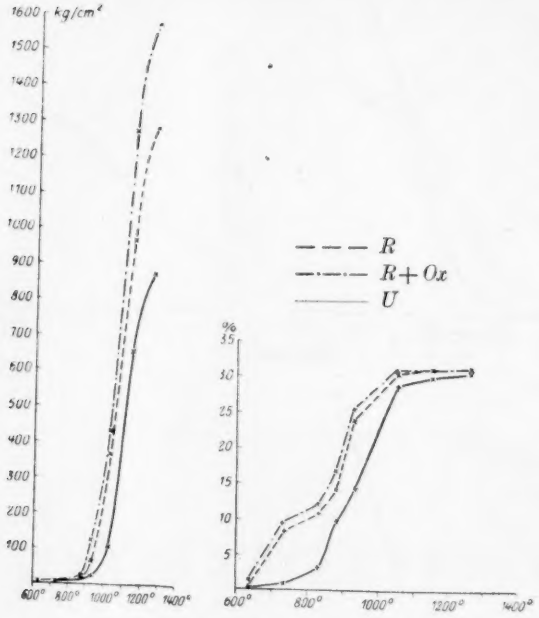


Diagramm VII.

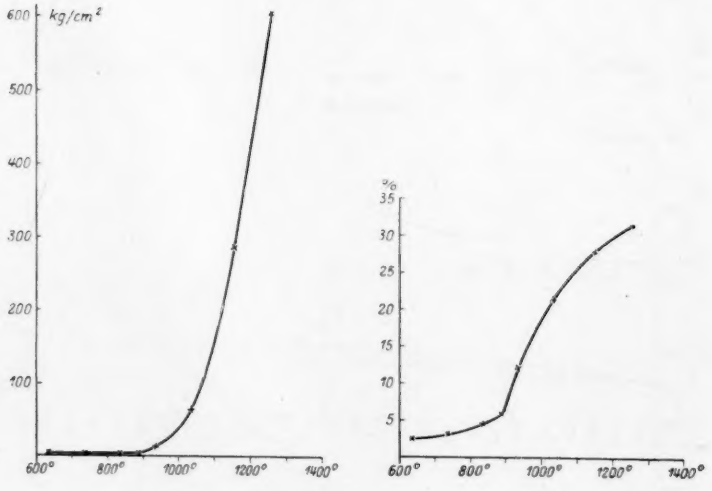


Diagramm VIII.

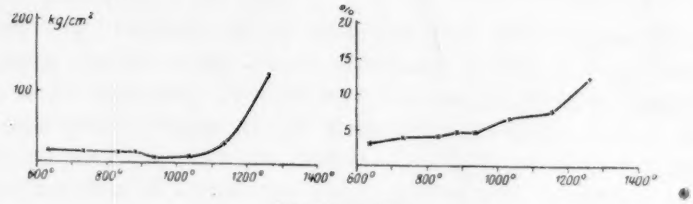


Diagramm IX.

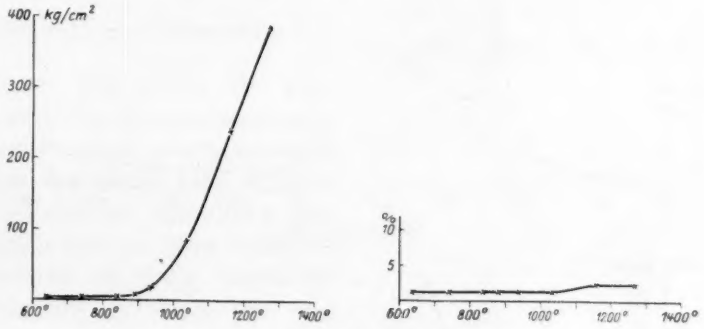


Diagramm X.

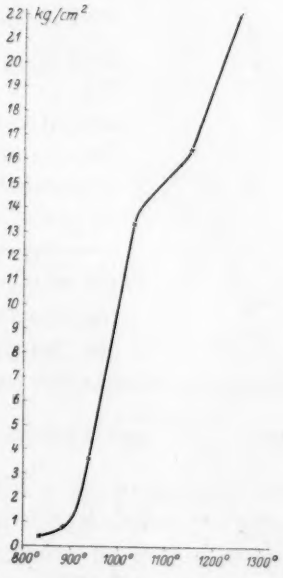


Diagramm XI.

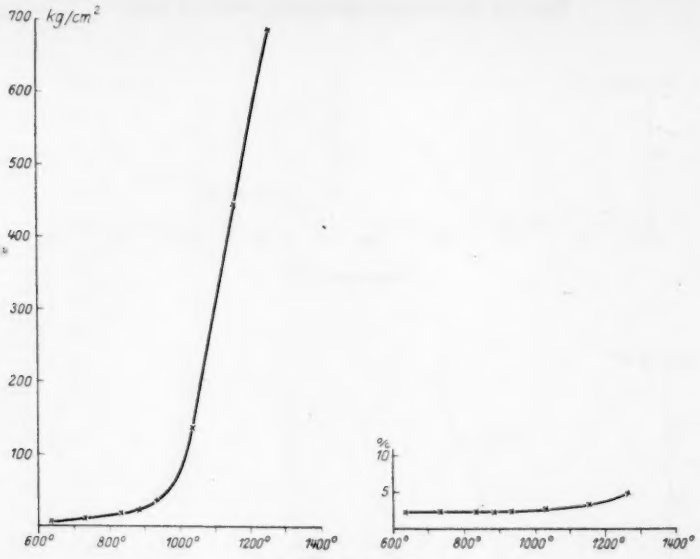


Diagramm XII.

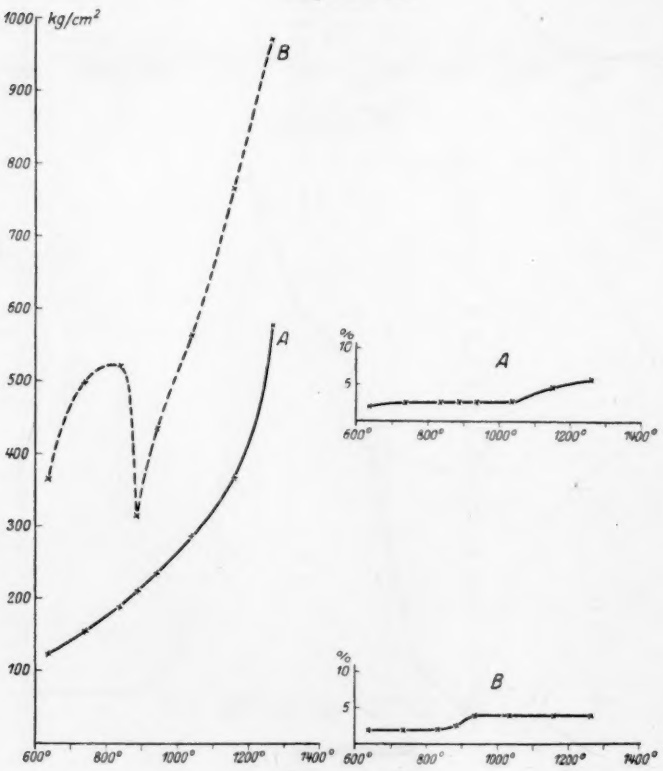


Diagramm XIII.

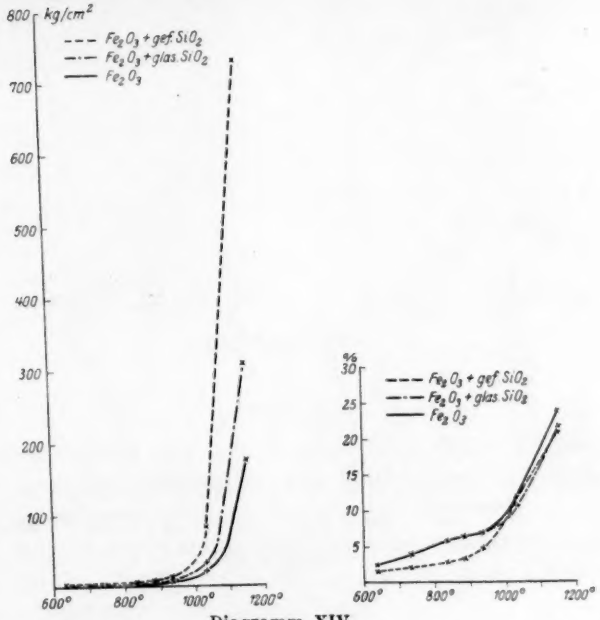


Diagramm XIV.

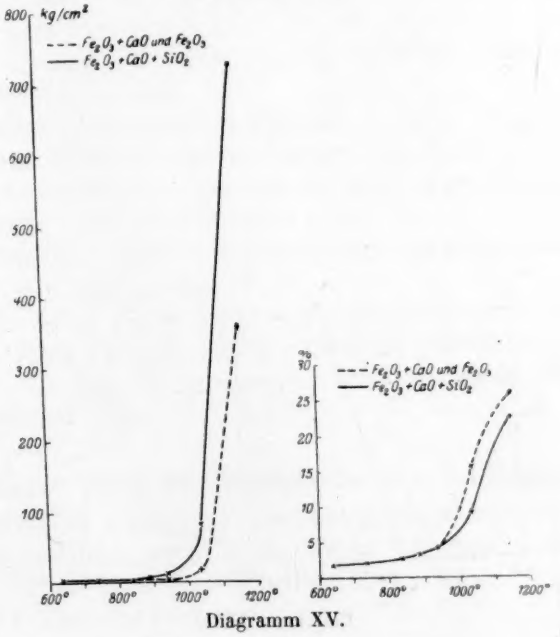


Diagramm XV.

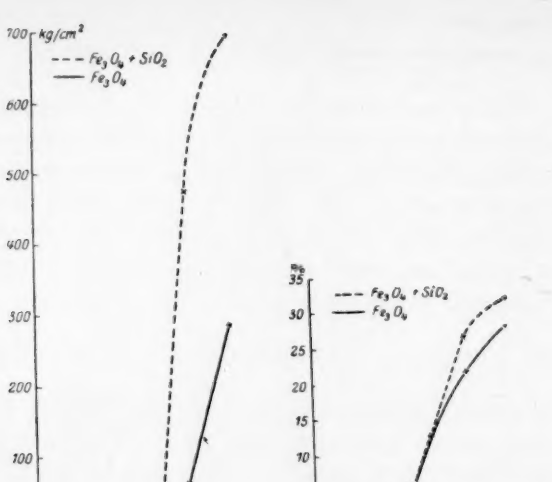


Diagramm XVI.

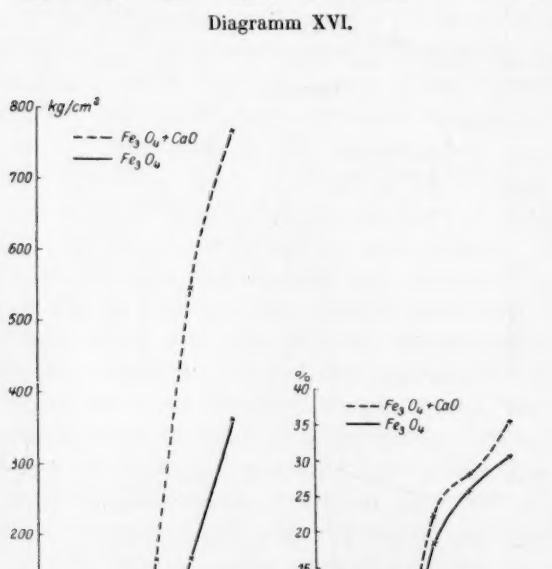


Diagramm XVII.

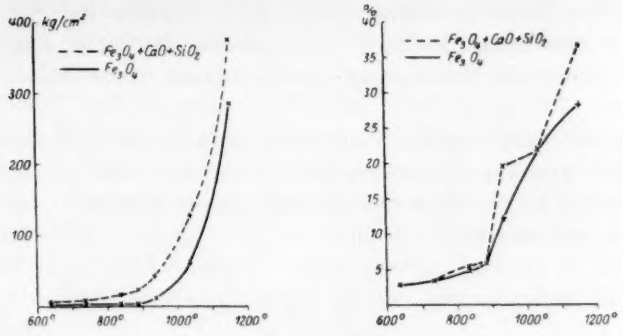


Diagramm XVIII.

Analytisches.

Als reduzierendes Gas sind in sämtlichen damit vorgenommenen Versuchen analysierte Gemische von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd angewendet worden.

Die Analysen der Versuchsprodukte und Präparate sind nach in Grabe und Seth, „Analyser av järnmalm, kalksten och slagger" angegebenen Methoden ausgeführt worden.

Die Erhitzungen und Abkühlungen sind, wo nichts anderes angegeben wird, in Luft ausgeführt.

Die reduzierten und nicht wieder oxydierten Pastillen sind in Stickstoff abgekühlt worden.

Die Wiederoxydation der reduzierten Pastillen ist im allgemeinen durch direktes Herausnehmen der heissen Pastillen in die Luft vorgenommen; in einem Falle geschah sie aber unter fortgesetztem Erhitzen in einem heissen Luftstrome.

In keinem Falle wurde in den Versuchsprodukten metallisches Eisen oder Eisenkarbid gebildet (vgl. S. 71).

Die reduzierten Fe_2O_3-Pastillen, die also mehr oder weniger vollständig aus Fe_3O_4 bestehen, sind wie die bloss erhitzten Fe_3O_4-Pastillen magnetisch. Bei der Wiederoxydation verschwindet der Magnetismus, da Fe_2O_3 gebildet wird.

Die allgemeine Form der Festigkeits- und Schwindungskurven.

Die erhaltenen Festigkeits- und Schwindungskurven sind von dem in Fig. 2 dargestellten (idealisierten) Typus und zwar sowohl in den Fällen, wo es um bloss erhitzte wie auch um reduzierte und wiederoxydierte Pastillen die Frage ist.

Die Hauptform der Kurven bleibt auch dieselbe bei $^1/_2$-, 1- oder 2stündiger Erhitzung. Deshalb und aus weiter unten angegebenen Gründen wurde die Erhitzungszeit meistens zu einer halben Stunde begrenzt.

Es erhellt aus Fig. 2A, dass die Festigkeit der Pastillen zuerst langsam mit der Temperatur wächst. Oberhalb einer gewissen Temperatur T (Fig. 2A) — hier die Knietemperatur genannt — steigt aber die Kurve viel schneller.

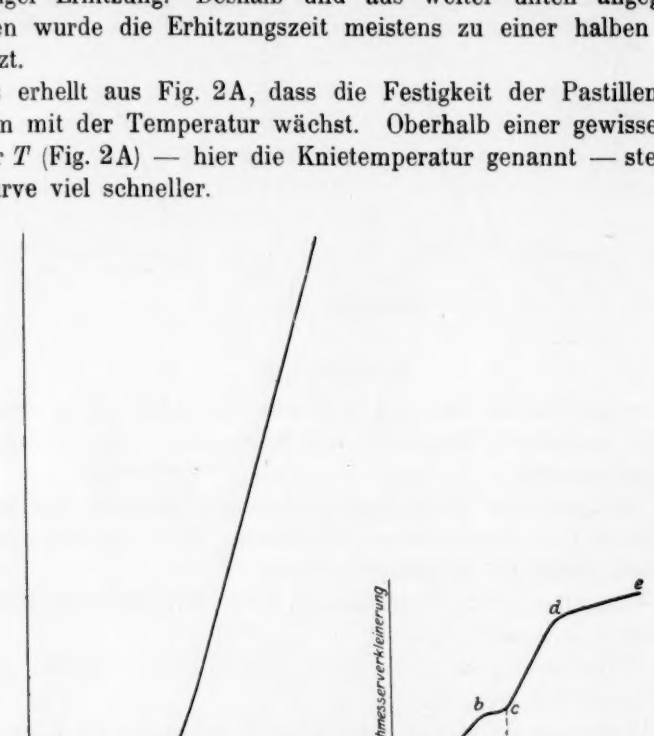


Fig. 2.

Diese Temperatur entspricht im allgemeinen sehr gut der Temperatur T (Fig. 2B) auf den Schwindungskurven, wo das zweite Gebiet kräftiger Schwindung beginnt.

Da etwaige chemische Reaktionen wie gesagt die Hauptform der Kurven nicht ändern, muss offenbar der Typus durch physikalische Veränderungen des Pulvers erklärt werden können. Wir werden unten einen Versuch in dieser Richtung vornehmen und werden dabei zunächst besonders auf eine frühere Arbeit aufmerksam machen.

Lucas[1]) hat nämlich 1905 unter Leitung von Nernst in dieser

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 327.

Zeitschrift die Festigkeits- und Schwindungsverhältnisse vor allem an „Kobaltoxyd, Magnesia, Kaolin und Zirkoniumoxyd“ untersucht.

Er bediente sich dabei gepresster, kleiner Stäbchen, die aus dem mit Klebstoff und Wasser vermischten Stoff hergestellt wurden. In horizontaler Stellung wurden sie nach der Wärmebehandlung bis zum Zerbrechen belastet und die Bruchfestigkeit unter diesen Bedingungen angegeben. Weiterhin ist zu bemerken, dass Kaolin und „Kobaltoxyd“, womit vermutlich Co_3O_4 gemeint wird, zur theoretischen Aufklärung diesbezüglicher Erscheinungen wenig passen und zwar zufolge des thermischen Zerfalls dieser Körper in den angewandten Temperaturintervallen.

Seine für diese Arbeit interessanten Resultate lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Mit steigender Temperatur nimmt die Schwindung rasch zu und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Die Schwindung beruht auch auf „der Vorgeschichte, der physikalischen Beschaffenheit usw. des Ausgangsmaterials“. Bei hohen Temperaturen ist die Schwindung mehr von der Temperatur als von der Zeit abhängig. Im ganzen lässt sich die Abhängigkeit als eine logarithmische Kurve veranschaulichen. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu und erreicht asymptotisch einen Endwert.

Aus diesen Resultaten wird von ihm dann folgender Schluss gezogen:

„Der die Feuerschwindung zeigende Körper ist amorph und besitzt eine grosse freie Oberfläche; am einwandfreiesten erscheint die Auffassung, dass die jene Kontraktion hervorrufenden Kräfte Kapillarkräfte sind.“ Nernst sagt in derselben Abhandlung näheres hierüber wie folgt: „Wenn man annimmt, was nach dem Obigen zulässig erscheint, dass die schwindenden Substanzen im amorphen Aggregatzustand sich befinden, so würden bei allen Temperaturen Kapillarkräfte auftreten müssen, durch welche die Oberfläche zum Verkleinern gebracht und daher ein allmähliches Verschwinden der Porosität, d. h. ein Zusammensintern erzeugt werden müsse. Bei gewöhnlichen Temperaturen ist die innere Reibung zu gross, als dass das Zusammensintern mit merklicher Geschwindigkeit sich vollziehen könnte. Erst bei Temperatursteigerung wird die innere Reibung hinreichend abnehmen, so dass das Sintern mit merklicher und zwar mit wachsender Temperatur immer zunehmender Geschwindigkeit erfolgen kann. Ein eventueller Übergang aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand bei hohen Temperaturen wäre nach dieser Auffassung nicht notwendig für das

Sintern, würde aber an den Erscheinungen nichts Wesentliches ändern."

Ein Vergleich zwischen den genannten Resultaten von Lucas und den in dieser Abhandlung mitgeteilten hat schon jetzt sein Interesse. Was zunächst die Festigkeitswerte anbetrifft, so sind sie in verschiedener Weise erhalten. Lucas hat vielleicht deswegen nichts über ein etwaiges Gebiet langsamen Steigens (a—b, Fig. 2A) der Festigkeitskurven gesagt. In den Versuchen des Verfassers wurde wiederum die Temperatur niemals so hoch, dass das asymptotische Nähern an einen Grenzwert auf den Kurven auftritt. Soweit die Resultate vergleichbar sind, ist es aber offenbar, dass sie miteinander stimmen. Auf Seite 333 hat Lucas eine seiner Schwindungskurven mitgeteilt. Auf derselben findet man sehr deutlich die beiden starken Schwindungsgebiete a—b und c—d der Fig. 2B wieder und dazwischen ein Intervall b—c geringerer Schwindung. Über dieses zweite Intervall (c—d) von starker Schwindung sagt Lucas bloss, dass es „für die schwindenden Substanzen charakteristisch zu sein scheint".

Es ist sehr interessant, dass man noch 1905 an einer Beobachtung, wie diese zweite Schwindungsperiode, so ganz ohne Spekulationen vorbeiging. Von dem in dieser Abhandlung beobachteten Zusammenfallen der „Knietemperaturen", d. h. die Temperaturen, wo die Festigkeitskurve und die Schwindungskurve plötzlich steiler werden, sagt Lucas auch nichts aus. Soweit der Verfasser hat finden können, hat er übrigens dieses steile Steigern der Festigkeitskurve nicht beschrieben, was vielleicht damit zusammhängt, dass er, wie erwähnt, die Festigkeit der Pastillen oder Stäbchen auf andere Weise ausgedrückt hat.

Wenn man, wie Lucas annimmt, dass die untersuchten Stoffe amorph sind und sogar, dass der amorphe Zustand eine gemeinsame Eigenschaft aller schwindenden Stoffe ist, so ist es auch zweifelsohne sehr schwierig, vor allem die zweite Periode vom schnellen Steigen der Schwindung zu erklären.

Es muss aber in diesem Zusammenhange daran erinnert werden, dass man vor 1916 noch kaum eine Methode kannte, nach welcher man untersuchen konnte, ob so feine Pulver wie die hier angewandten amorph oder kristallinisch waren. Dieses wurde eigentlich erst durch das von Debye angegebene Verfahren ermöglicht.

In einer Arbeit 1921 [1]) konnte der Verfasser mit der Debyeschen Röntgeninterferenzmethode aufweisen, dass eine Reihe von diesen

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **120**, 327.

synthetisch hergestellten, äusserst feinkörnigen Oxyd- und Hydroxyd-Präparaten nicht amorph sind, sondern kristallinisch. Ein ganz besonderes Interesse wurde schon dabei dem Eisenoxyd gewidmet, und es zeigte sich u. a., dass 27 verschieden hergestellte oder behandelte Fe_2O_3-Präparate trotz sehr ungleichen Aussehens doch sämtliche dasselbe Gitter besassen wie natürlicher Eisenglanz. Der kristalline Zustand wurde auch für synthetisiertes Fe_3O_4 nachgewiesen. Es gelang auch später[1]) zu zeigen, dass mit zunehmender Erhitzung die unregelmässige Begrenzung der Körner mehr und mehr verschwindet. Schliesslich werden kugelförmige Kristallite mit demselben Gitter wie die ursprünglichen erzeugt. Am leichtesten liessen sich diese Erscheinungen zeigen an dem aus Sulfat hergestellten, in dünnen scharfeckigen Täfelchen ausgebildeten Fe_2O_3. Weniger deutlich treten sie mit dem aus Oxalat hergestellten, schon vom Anfang körnigen Fe_2O_3 zutage. In Tabelle 1 wird diese Umbildung in äquidimensionale Kügelchen durch den abnehmenden Partikeldurchmesser veranschaulicht.

Tabelle 1.

Fe_2O_3 aus	Erhitzt etwa 10 Stunden bei 650° und danach				
Ferroammoniumsulfat	—	2 St. bei 700°	2 St. bei 800°	2 St. bei 900°	2 St. bei 1000°
Partikeldurchmesser (Skalenteile) . .	9·02	6·53	4·70	2·27	2·50[2])
Ferrooxalat . . .	—	2 St. bei 700°	2 St. bei 800°	2 St. bei 900°	2 St. bei 1000°
Partikeldurchmesser (Skalenteile) . .	2·07	(1·67)	1·91	1·66	2·00[2])

Ehe zu den Schlussfolgerungen, zu welchen die genannten Kurvenknicke veranlassen, übergegangen wird, ist es wohl zweckmässig, die Prämissen noch weiter festzulegen und zwar mit Hilfe von einigen Erfahrungen, namentlich in der Metallographie. Von besonderem Gewicht sind dabei die Untersuchungen über Schrumpfungs- und Rekristallisationserscheinungen bei Metallpulvern[3]).

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **121**, 217.

[2]) Über das Wachsen des Durchmessers in diesem Temperaturintervall, vgl. S. 59.

[3]) Vgl. Tammann, Lehrbuch der Metallographie.

Über die Schrumpfung.

Schottky[1]) konnte in einer Arbeit über Schrumpfungserscheinungen an Metall-Lamellen nicht bloss nachweisen, dass solche Kräfte existieren, sondern vermochte sie sogar zahlenmässig anzugeben. Nach ihm beträgt z. B. diese Kraft für Blattsilber der Lamellendicke 0·7 μ bei 400° 33 g pro Zentimeter.

Bei niedrigeren Temperaturen können diese Schrumpfungskräfte keine beobachtbaren Umgestaltungen der Kristallite oder Körner bewirken, weil die Starrheit der Gitter dann noch zu gross ist. Je nach der Art der Stoffe muss daher die Temperatur mehr oder weniger hoch gesteigert werden, so dass die Auflockerung genügend gross wird, ehe solche Krümmungserscheinungen beobachtet werden können. Beispiele dieser Erscheinungen sind in der Metallographie sehr zahlreich. Wie genannt, hat der Verfasser auch ähnliche Beobachtungen an Eisenoxydpräparaten gemacht (Tabelle 1).

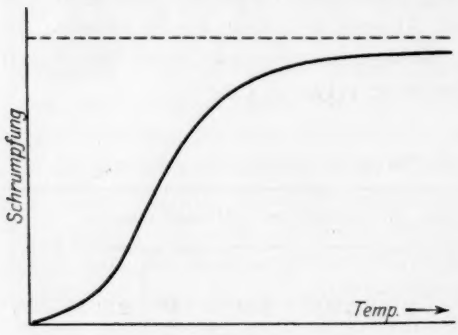


Fig. 3.

Da nun die Zunahme der Auflockerung des Kristallgitters mit der Temperatur nach einer Potentialfunktion wächst, so ist es natürlich, dass die „Schrumpfungskurve", d. h. der erste Teil der Schwindungskurve einen ähnlichen Verlauf zeigen wird. Ins Unbegrenzte kann sich aber selbstverständlich die Schrumpfung nicht fortsetzen, und daher ist es a priori zu erwarten, dass bei höheren Temperaturen die Kurve wieder langsam steigt und schliesslich einen asymptotischen Verlauf zeigen wird. Aus theoretischen Gründen ist daher eine Schrumpfungskurve etwa vom Typus wie in Fig. 3 wahrscheinlich. Es ist dabei angenommen, dass die Erhitzungszeit bei den verschiedenen Temperaturen dieselbe gewesen ist.

Nach den obigen Auseinandersetzungen scheint es ebenfalls ein natürliches Verhalten zu sein, dass bei höheren Temperaturen ein approximativer Grenzwert schneller erreicht wird als bei niedrigeren, oder dass also der Einfluss der Erhitzungszeit sich bei niedrigeren Temperaturen mehr geltend machen wird als bei höheren. Will man

[1]) Vgl. Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen, **1912**, S. 480.

dieses Verhalten kurvenmässig veranschaulichen, so sollten also Kurven etwa vom Typus Fig. 4 erhalten werden. Dabei ist angenommen, dass

$$t_1 < t_2 < t_3 < t_4.$$

Über Rekristallisation.

Die Metallographen und Mineralogen haben gezeigt, dass auch andere physikalische Veränderungen beim Erhitzen von Aggregaten körniger Struktur stattfinden können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass unter gewissen Voraussetzungen ganz neue Kristallite gebildet werden können und zwar an der Berührungsfläche und auf Kosten der ursprünglichen. Das Weiterwachsen der neuen Kristallite setzt sich fort bis Gas- oder andere Verunreinigungsschichten den nötigen

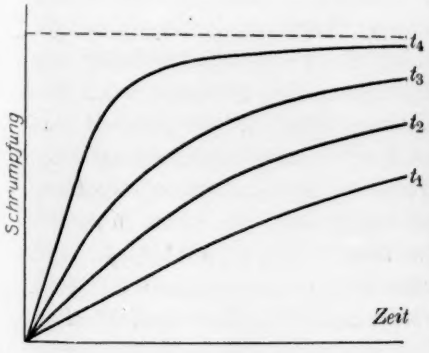


Fig. 4.

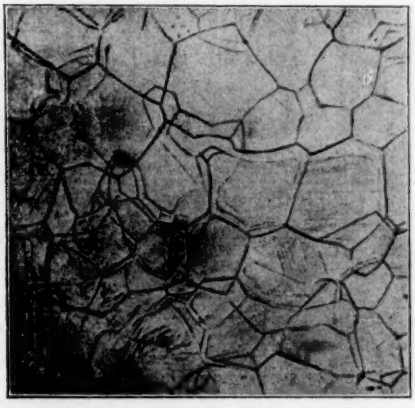


Fig. 5.

Kontakt verhindern. In dem Mikroskop ist das Phänomen leicht zu beobachten und erscheint wie einander überlagernde Netzsysteme, wie es in Fig. 5 dargestellt wird[1]).

Diese Erscheinung wird im allgemeinen als Rekristallisation bezeichnet und kann folgendermassen erklärt werden: Wenn sich zwei Kristallite aus demselben Stoff berühren, so können ihre Gitter entweder vollständig gleich orientiert sein oder — was unendlich viel wahrscheinlicher ist — auch so, dass das eine Gitter nicht als direkte Fortsetzung des anderen betrachtet werden kann. Im ersten Falle können die beiden Kristalle zu einem einzigen ohne weiteres zusammenwachsen; im zweiten ist dies selbstverständlich nicht mehr möglich.

[1]) Vgl. Tammann, Lehrbuch der Metallographie.

Es ist aber klar, dass der Zustand des letzteren Falles keinem Gleichgewicht entsprechen kann. Wenn die Temperatur daher genügend erhöht wird, um die innere Beweglichkeit des Kristallgitters zu ermöglichen, ist die Bedingung zur Herstellung von Gleichgewicht gegeben. Die einander berührenden, ungleich dicht besetzten Atomschichten verschwinden — eine oder beide Arten — und es bilden sich neue auf Kosten der ursprünglichen. Diese Erscheinung ist vor allem bei kaltbearbeiteten Metallen studiert, und es ist zweckmässig, hier einige dabei erhaltene Ergebnisse in aller Kürze zu erwähnen.

Die Schrumpfung und die Rekristallisation haben das gemeinsam, dass sie beide von einer gewissen Minimalbeweglichkeit oder Platzwechselfähigkeit der Atome abhängig sind. Es ist natürlich unmöglich, für eine Kristallart ganz scharfe Temperaturgrenzen für das Eintreten der einen oder anderen dieser Erscheinungen anzugeben. Von sehr geringen Beträgen wachsen sie beide als Potentialfunktionen der Temperatur ins Gebiet des Beobachtbaren. Folgendes Diagramm von Heyn[1]) zeigt aber, dass die zufolge Rekristallisation eingetretene Vergrösserung von Kupferkristalliten schon in einem Temperaturintervall von etwa 700 bis 1000° C mit bedeutender Geschwindigkeit verläuft.

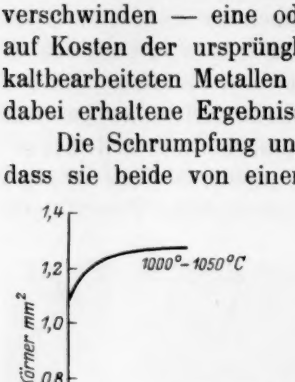


Fig. 6.

Es erhellt aus dem Diagramm, dass gerade wie bei der Schrumpfung, so wird auch hier ein approximativer Grenzwert der Rekristallisation bei höheren Temperaturen schneller erreicht als bei niedrigeren. Dass man auch für diese Erscheinung mit einem Grenzwert rechnen muss vor dem, dass alle Kristallite in einem einzigen aufgegangen sind, beruht darauf, dass die Stoffe nie vollkommen rein sind und, dass die Verunreinigungen bei dem Wachsen der Körner hinweggeschoben werden bis sie schliesslich so dicke Lamellen zwischen den Körnern bilden, dass keine weitere Wechselwirkung zwischen den Gittern möglich ist.

Dass die Rekristallisation in einer Pulvermasse eine kräftige Zusammenbackung und Verfestigung des Materials hervorrufen muss, ist ohne weiteres verständlich und vielfach beobachtet worden. Es ist

[1]) Vgl. Martens-Heyn, „Materialienkunde für den Maschinenbau", **1912**, S. 213.

nach obigem auch natürlich, dass, wenn die Festigkeit und Schwindung zweier Pastillen verglichen werden, von denen die eine bei einer Temperatur kurz unter und die andere kurz über der Rekristallisationstemperatur erhitzt wird, die ersteren Werte bedeutend kleiner sein müssen als die letzteren. Im ersteren Falle haben bloss die Schrumpfungskräfte gewirkt, während im letzteren eine gleichzeitige Wirkung von Schrumpfungs- und Rekristallisationskräften stattgefunden hat. Die Festigkeits- und Schwindungskurven sollen also etwa bei der Rekristallisationstemperatur einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Knick aufweisen.

Ähnliche Rekristallisationserscheinungen sind wohl hauptsächlich in der Metallographie studiert worden. Auch die Mineralogie hat aber manches zu der Kenntnis dieser Prozesse beigetragen.

Mikroskopisch konnte der Verfasser diese Erscheinung auch an Fe_2O_3-Präparaten beobachten. Dieses Ergebnis geht übrigens auch aus Tabelle 1 hervor, wo in dem Intervall 900 bis 1000° ein Wachsen der Körner deutlich angefangen hat.

Um die Rekristallisationstemperatur von Fe_2O_3 näher zu bestimmen, wurden folgende Versuche vorgenommen, da die Kenntnis dieser Temperatur für die vorliegende Arbeit Interesse haben wird. Nach dem Beispiele von Tammann und Mansuri[1]) wurden die Präparate in Platintiegeln mittels Heräusöfens unter ständigem Umrühren erhitzt und die Temperatur, wo der Rührer zufolge dem von der einsetzenden Rekristallisation hervorgerufenen Zusammenbacken stehen blieb, beobachtet. Die Resultate dieser Versuche werden in der Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2.

Präparat	Der Rührer blieb stehen bei		Bemerkungen
	Versuch 1	Versuch 2	
Tafelförmiges Fe_2O_3 aus Sulfat	845° bis 850°	845° bis 850°	Das Pulver war deutlich zusammengebacken
Körniges Fe_2O_3 aus Oxalat . .	910° bis 915°	910° bis 915°	

Wir wenden uns jetzt wieder zu den Versuchskurven, um zu erforschen, wie sie mit den obigen Überlegungen stimmen. Als Beispiel können dabei entweder die idealisierten Kurven Fig. 2B oder auch die wirklichen Versuchskurven, z. B. Diagramm I, benutzt werden.

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **126**, 119.

Es ist vorher erwähnt worden, dass chemische Reaktionen von der unten näher zu besprechenden Art nichts an den Typus dieser Kurven ändern. Wir können daher ohne weiteres und der Einfachheit wegen die „u-Kurven“ (Erhitzung ohne Reaktionen) betrachten. Wir finden in dem Intervall $a—b$ das erwähnte Gebiet schneller Schrumpfung wieder und darauf folgt ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie (Fig. 3) und mit dem Kurventypus von Lucas ein Intervall $b—c$, wo die Kurve sich an einen durch Schrumpfung hervorgerufenen Grenzwert zu nähern scheint. Bei 836° im Diagramm I ist z. B. die Durchmesserverkleinerung etwa 2% grösser als bei 786° nach gleichzeitiger Erhitzung (Intervall $a—b$). Bei 886° ist sie aber bloss 0,9% grösser als bei 836° unter ähnlichen Bedingungen (Intervall $b—c$). In den Diagrammen zeigen die — chemischen Reaktionen entsprechenden — Kurven einen ähnlichen Verlauf, aber mit schärfer ausgebildeten Knicken. Da die Effekte durch chemische Reaktionen sozusagen verstärkt werden, liegen die entsprechenden Temperaturen auf den „r“- und „$r + ox$“-Kurven etwas niedriger als auf den „u“-Kurven.

Auf den Festigkeitskurven entspricht das Gebiet $a—b$ (Fig. 2A oder Diagramm I) dem Intervall $a—b—c$ der Schrumpfungskurven.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um zu erforschen, welchen Einfluss die Erhitzungszeit bei verschiedenen Temperaturen ausübt. Dabei wurden die Versuchstemperaturen in sämtlichen Fällen unter dem Rekristallisationsintervall gehalten, um die Schrumpfungseffekte nicht mit den Rekristallisationseffekten zu vermischen. Die Resultate sind in Tabelle 3 und Fig. 7 wiedergegeben. Offenbar sind die erhaltenen Schwindungs-Zeitkurven von dem in Fig. 4 als wahrscheinlich angenommenen Typus. Die diesbezüglichen Untersuchungen von Lucas haben zu ähnlichen Resultaten geführt, und er hat sogar einen Versuch gemacht, die Formel der Kurven zu bilden. Es ist aber hier zu bemerken, dass ihm dieser Versuch nicht möglich gewesen wäre, wenn er nicht — vielleicht zufällig — seine Versuchstemperaturen 1040° und 1170° so gewählt hätte, dass sie beide wahrscheinlich oberhalb der Rekristallisationstemperatur der betreffenden Substanz liegen. Während seiner Erhitzungen wirken also nicht bloss Schrumpfungs-, sondern auch Rekristallisationserscheinungen, welche letztere Lucas nicht kannte und also nicht mit in Rechnung nehmen konnte. Hätte er seine Temperaturen so gewählt, dass die eine unter die andere über der Rekristallisationstemperatur getroffen wurde, hätte er andere Schwindungs-Zeitkurven erhalten. Dass er nun ähnliche Kurven wie in Fig. 7 gefunden hat, beruht darauf, dass sich auch die durch

Rekristallisation hervorgerufene Schwindung nicht ins unbegrenzte fortsetzen kann, wie schon vorher in dieser Arbeit hervorgehoben wurde, und dass sich der Einfluss der Erhitzungszeit, wie Heyn (vgl. Fig. 6) nachgewiesen hat, auch bei den Rekristallisationserscheinungen mehr geltend macht bei niedrigen als bei hohen Temperaturen.

Tabelle 3.

Temp. in Graden	K_t^0	D^0	½ Stunde				1 Stunde				2 Stunden			
			K_t^u	n	η	D^u	K_t^u	n	η	D^u	K_t^u	n	η	D^u
636	2·25	10·20	7·90	3	± 0·03	10·00	8·15	3	± 0·10	9·95	8·42	3	± 0·03	9·90
736	2·25	10·20	10·07	2	± 0·05	9·80	11·43	3	± 0·12	9·70	12·01	4	± 0·10	9·65
836	2·25	10·20	18·50	3	± 0·10	9·38	25·70	2	± 0·10	9·30	31·03	3	± 0·14	9·25
887	2·25	10·20	33·38	4	± 0·18	9·13	37·70	3	± 0·25	9·00	41·15	2	± 0·05	8·95

Die experimentell gefundenen Punkte sind geradlinig verbunden mit Ausnahme von der oberen Kurve, deren wahrscheinlicher Verlauf gezeichnet wurde.

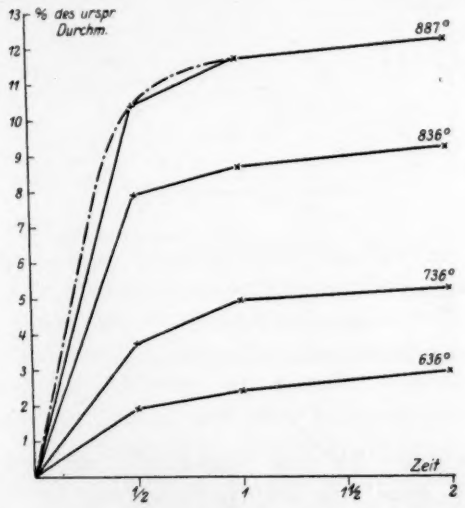


Fig. 7.

Es scheint also nach obigem sehr wohl begründet, das Intervall *a—b—c* (Fig. 2B und Diagramm I) der Schwindungskurven als den von den Schrumpfungskräften hervorgerufenen Veränderungen entsprechend zu betrachten.

Trägt man jetzt wie in Fig. 8 die der Fig. 7 (Tabelle 3) entsprechenden Festigkeitsbestimmungen der betreffenden Pastillen in ein

Diagramm ein, so werden, wie ersichtlich, Kurven von demselben Typus wie in Fig. 7 erhalten. Daraus geht hervor, dass die Festigkeitsverhältnisse der Pastillen in sehr engem Zusammenhang mit dem Schrumpfungsprozess stehen. Offenbar entspricht das Gebiet a—b auf den Festigkeitskurven — d. h. der langsam steigende Teil — (Fig. 2A oder Diagramm I) dem Intervall a—b—c auf den Schwindungskurven.

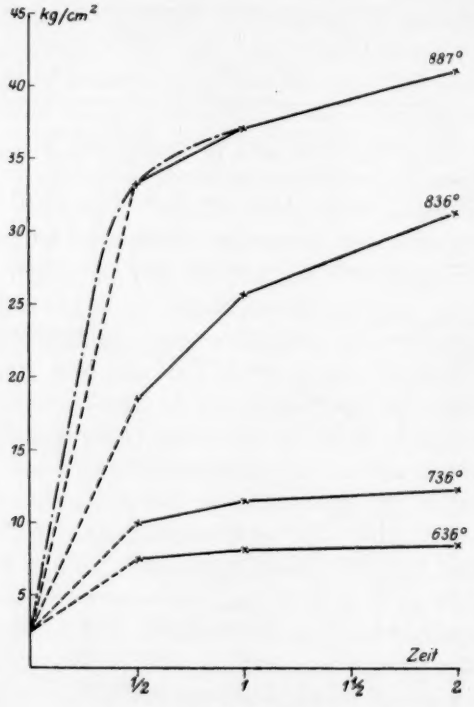


Fig. 8.

Vom Punkte c (Fig. 2B oder Diagramm I) auf den Schwindungskurven fängt aufs neue eine kräftige Steigerung der Schwindung an. Bei derselben Temperatur (Knietemperatur) fangen auch die Festigkeitskurven an steil zu steigen. Es ist nach obigem offenbar unmöglich, dieses Verhalten auf die Schrumpfung zurückzuführen. Es scheint vielmehr ausserordentlich wahrscheinlich, dass dieser neue Effekt von der Rekristallisation bedingt ist. Diese Wahrscheinlichkeit wird aber beinahe zur Gewissheit, wenn die Werte der Knietemperaturen mit dem Resultat von den Bestimmungen der Rekristallisationstemperaturen von Fe_2O_3 wie in Tabelle 4 verglichen werden.

Tabelle 4.

Methode	Rekristallisationstemperatur in Graden	Knietemperatur in Graden
Mikroskopisch nachgewiesene Kornvergrösserung von synthetischem Fe_2O_3 (Tabelle 1)	900 bis 1000	—
Aussehen der Bruchfläche erhitzter Fe_2O_3-Pastillen	Die Kristalle werden deutlich grösser nach $^1/_2$-stündiger Erhitzung bei etwa 1000°	—
Versuche mit Umrühren, wobei der Rührer plötzlich stehen bleibt (Tabelle 2)	910 bis 915 („Oxalatoxyd“)	—
$D:0$	840 bis 845 („Sulfatoxyd“)	—
Aus den Schwindungs- und Festigkeitskurven ermittelte Werte der Knietemperatur (u-Kurven) Diagramm I	—	etwa 935 („Oxalatoxyd“)
„ II	—	„ 935 „
„ III	—	„ 890 „ (hart gepresst)
„ X	—	„ 890 („Eisenglanz a“)
„ XI	—	„ 890 („ b)
„ VII	—	„ 850 bis 890 („Sulfatoxyd“)

Es scheint also, dass es die eintretende Rekristallisation ist, die das plötzliche Steigen der Festigkeitskurven und die zweite starke Schwindungsperiode hervorruft. Unter der Knietemperatur werden die hier besprochenen Effekte von den Schrumpfungskräften aber über dieser Temperatur (beim direkten Erhitzen) von den Schrumpfungskräften und dem Rekristallisationsprozess in Vereinigung verursacht.

Nach dem Gesagten ist über den Einfluss der Erhitzungsbedingungen nicht viel hinzuzufügen. Ein Vergleich zwischen Diagramm I und II zeigt aber wie zu erwarten, dass sowohl die Festigkeit wie die Schwindung der Pastillen mit der Erhitzungszeit wächst.

Über den Einfluss der Korngrösse.

Es ist nach dem obigen ohne weiteres verständlich — und auch eine häufig beobachtete Tatsache — dass Pastillen aus einem feinkörnigeren Material unter sonst gleichen Bedingungen eine grössere Festig-

keit erhalten als solche aus gröberem Material. Ein solches Verhältnis geht auch bei einem Vergleich zwischen Diagramm X und XI sehr deutlich hervor. Das Material in X ist bedeutend feiner (vgl. die Diagrammübersicht) als in XI. In beiden Fällen handelt es sich um einen pulverisierten Eisenglanz. Die Kurve Fig. 9 zeigt für verschiedene Temperaturen das Verhältnis $\frac{K_t^X}{K_t^{XI}}$, also zwischen der Festigkeit von erhitzten und wieder abgekühlten feinkörnigen und grobkörnigen Pastillen bei derselben Temperatur. (Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die reduzierten Pastillen.)

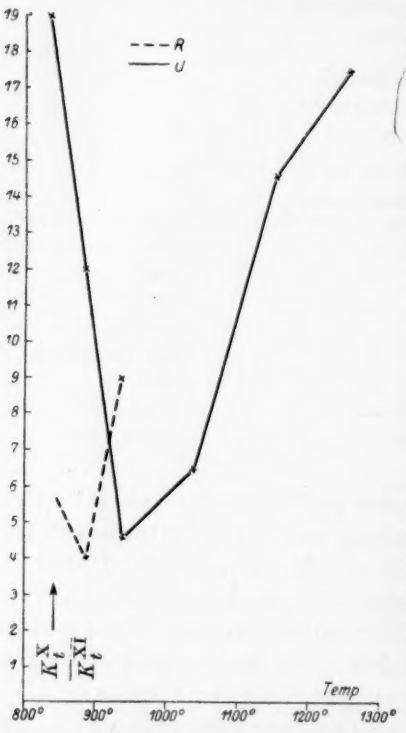


Fig. 9.

Das Aussehen der Kurve ist in Übereinstimmung mit der oben angelegten Betrachtungsweise. Eben bei den niedrigeren Beobachtungstemperaturen soll das Verhältnis $\frac{K_t^X}{K_t^{XI}}$ gross sein, weil die Schrumpfungskräfte dann leichter haben sich in dem feinpulverisierten Material geltend zu machen als in dem aus grösseren Körnern bestehenden. Wenn die Temperatur gesteigert wird, so wird allmählich eine Temperatur erreicht, wo sowohl in dem feinen wie in dem gröberen Pulver ein approximativer Grenzwert ziemlich schnell erreicht wird (vgl. Fig. 8) und wo daher $\frac{K_t^X}{K_t^{XI}}$ einen kleinen Wert bekommen muss. Wenn endlich die Rekristallisationstemperatur erreicht wird, so muss wieder ein Resultat der Rekristallisation in dem feinen Pulver mit seinen grossen Berührungsflächen zwischen den Körnern schneller zustande kommen als in dem groben. Eben bei den in Beziehung auf die Rekristallisationserscheinung niedrigen Temperaturen muss das genannte Verhältnis daher wieder wachsen. Das Minimum der Kurve in der Nähe von der Rekristallisationstemperatur lässt sich auf diese Weise erklären. Für die „u"-

Werte liegt es bei etwa 930°, für die „r"-Werte aber etwa 40° niedriger in Übereinstimmung mit der schon oben erwähnten Tatsache, dass eine Reduktion oder Oxydation die Effekte vermehrt.

Der Einfluss der Kornform.

Die Form des Korns spielt immer eine nicht zu vernachlässigende Rolle, sei es bei chemischen Reaktionen oder bei rein physikalischen Veränderungen. Die Rolle bei den Schrumpfungserscheinungen ist schon erwähnt und geht auch aus den Beobachtungen in Tabelle 1 hervor. Da die Anzahl oder Grösse der Berührungsflächen und sogar die Voraussetzungen für ein rein mechanisches Ineinandergreifen selbstverständlich von der Kornform abhängt, so ist es zu erwarten, dass sie in allen Temperaturgebieten auf die Festigkeits- und Schwindungsverhältnisse einen Einfluss ausüben soll. Aus diesen Gründen hat man zu erwarten, dass die Festigkeit der aus den dünnen Täfelchen des „Sulfatoxyds" gepressten Pastillen grösser sein soll als die der aus dem körnigen „Oxalatoxyd" hergestellten. Ähnliche Beobachtungen sind auch schon in der Brikettierungstechnik gemacht worden[1]).

In der vorliegenden Arbeit geht dieses Verhältnis aus einem Vergleich zwischen den Tabellen und Diagrammen I und VII hervor Leider bot es auf dem damaligen Standpunkte der für diese Versuche nötigen Technik gewisse Schwierigkeiten gerade dieselbe Ausgangsfestigkeit (K_t^0) der Pastillen verschiedenen Materials zu erhalten. Im Diagramm I ist daher $K_t^0 = 2{\cdot}25$, im Diagramm VII $K_t^0 = 3{\cdot}10$ kg/cm² gewesen. Wenigstens über der Knietemperatur werden die Unterschiede in dem erwarteten Sinne so gross, dass sie keineswegs in dem kleinen Unterschiede der K_t^0-Werte ihren Grund haben können. Wie gewöhnlich wird dieses Verhältnis noch stärker hervorgehoben in den Fällen, wo chemische Reaktionen stattgefunden haben.

Wird das Verhältnis $\frac{K_t^r}{K_t^u}$ gebildet, d. h. das Verhältnis zwischen den Festigkeiten von bei derselben Temperatur entweder reduzierten oder bloss erhitzten Pastillen, so stellt es sich heraus, dass im Diagramm VII („Sulfatoxyd") viel grössere Werte erhalten werden als in den anderen Diagrammen. Die Erklärung ist vermutlich in der Ausbildung der Kristallkörner zu suchen. Das aus Sulfat hergestellte Oxyd besteht aus dünnen, scharfeckigen, unregelmässigen Täfelchen, aber das aus Oxalat hergestellte aus mehr oder weniger äquidimensional be-

[1]) Vgl. z. B. Jernkontorets Annaler **1908**, S. 413.

grenzten Körnern. Wenn man auch eine chemische „Spitzwirkung" nicht mit in Rechnung nehmen will, so ist es doch auffallend, dass eben ein Pulver jener Art grosse Reaktionsflächen erbieten soll. Es ist übrigens auch vom Verfasser in anderem Zusammenhang früher nachgewiesen, dass das „Sulfatoxyd" mehr reaktionsfähig ist als das „Oxalatoxyd"[1]).

Was die Schwindung anbetrifft, so zeigt Diagramm VII ein ungewöhnlich langes c-d-Intervall (vgl. Fig. 2 B oder Diagramm I). Nach diesem Intervall verläuft aber die Schwindungskurve beinahe horizontal. Dies bedeutet, dass die Schwindung schon bei etwa 1040° praktisch abgeschlossen ist, während die Schwindungskurven in anderen Diagrammen immer weiter steigen, wenn auch weniger steil. Bloss in dem Falle, wo „Oxalatoxyd" zu Pastillen von der grossen Ausgangsfestigkeit 25·1 kg/cm² gepresst wurde, ist ein ähnlicher Verlauf der Schwindungskurve beobachtet worden. Das gemeinsame in diesen beiden Fällen ist offenbar die intime Berührung der Körner, und es durfte diese Eigenschaft sein, die sich in dem genannten Verhalten geltend macht.

Der Einfluss der Ausgangsfestigkeit.

Die Effekte, die in der vorliegenden Arbeit studiert werden, sind sämtliche dem Grade nach von den Kontaktverhältnissen in den Pastillen abhängig. Es ist denn ohne weiteres klar, dass ein Faktor wie der ursprüngliche Pressungsgrad einen grossen Einfluss ausüben soll. Eine Vermehrung der Ausgangsfestigkeit der Pastille wird vermutlich in derselben Richtung wirken wie andere Faktore, die einen besseren Kontakt zwischen den Körnern herbeiführen. Ein Vergleich zwischen den Resultaten in den Diagrammen I und III bestätigt auch dies. Wie zu erwarten, sieht man z. B. von den K_t''-Werten, dass keine direkte Proportionalität zwischen dem Pressungsgrade und der Festigkeit besteht. Es geht weiter hervor, dass der genannte Einfluss sich vor allem in zwei Temperaturgebieten geltend macht und zwar, teils bei den niedrigeren Beobachtungstemperaturen, teils in der Nähe von der Rekristallisationstemperatur. Trägt man das Verhältnis $\frac{K_t^{III}}{K_t^{I}}$ als Funktion der Temperatur in ein Koordinatensystem ein, so erhält man Kurven wie Fig. 10, die gerade wie in Fig. 9 ein Minimum in der Nähe von der Rekristallisationstemperatur aufweisen. Wie vorher

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **121**, 217.

liegt dieses Minimum für die Reaktionswerte bei etwas niedrigerer Temperatur als für den Fall, wo die Kurve aus dem Verhältnis der Festigkeiten von Pastillen, die bloss erhitzt wurden, konstruiert wurde.

Bei einem Vergleich mit der Kurve in Fig. 9 fällt es auf, dass der Einfluss des ungleichen Pressungsgrades sich in einem kleineren Temperaturgebiet über der Rekristallisationstemperatur geltend zu machen scheint als die Einwirkung der Korngrösse. Wenigstens in den Fällen, wo keine Reaktionen mitgespielt haben („*u*"-Kurven), scheint dies der Fall zu sein.

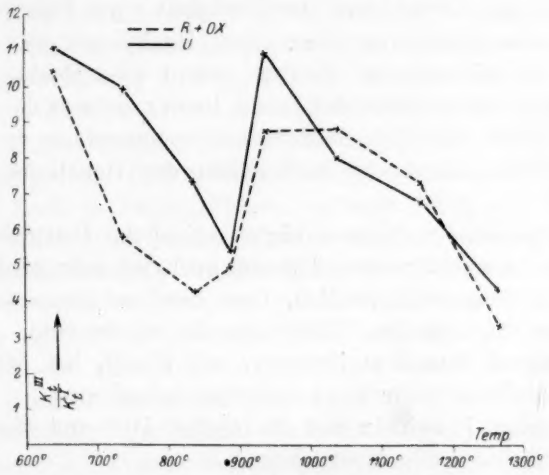


Fig. 10.

Die Schwindung des härter gepressten Pulvers ist natürlich geringer als die des weniger hart gepressten. Als eine Folgerung der grösseren Ausgangsfestigkeit ist wie schon erwähnt auch das lange steile *c*-*d*-Intervall, der Schwindungskurve anzusehen. Ganz besonders gilt dies wie zu erwarten den „*r*" und „$r + ox$"-Kurven, welche zeigen, dass die Schwindung unter diesen Versuchsbedingungen etwa bei 1100° als praktisch vollständig zu betrachten ist. Wo keine Reaktionen verlaufen sind — die „*u*"-Kurve — liegt die betreffende Temperatur in Einklang mit oben erwähnten diesbezüglichen Erfahrungen etwas höher, etwa bei 1150°.

Der Einfluss von chemischen Reaktionen.

A. Allgemeine Gesichtspunkte.

Es wurde im vorigen gezeigt, dass schon die durch Schrumpfung oder Rekristallisation hervorgerufenen physikalischen Veränderungen

imstande sind u. a. die Festigkeit einer Pulvermasse bedeutend zu vergrössern. Es wurden beispielsweise Festigkeiten von über 400 kg/cm² von Pastillen gemessen, die zu einer Ausgangsfestigkeit von bloss 2 bis 3 kg/cm² gepresst wurden. Im Falle feinschuppigen Materials wurden K_t''-Werte von sogar über 800 kg/cm² erhalten. In diesem Zusammenhang wurde auch schon mehrmals hervorgehoben, dass diese Effekte durch eine Reduktion oder Oxydation des Versuchsmaterials noch weiter vergrössert werden können. Die S. 82 erwähnten Platzwechselreaktionen haben ausserdem gezeigt, dass eine Zusammenbackung und also Vermehrung der Festigkeit einer Pulvermasse auch sozusagen mehr direkt von chemischen Reaktionen bewirkt werden kann. Es ist mit anderen Worten, wenn eine Reaktion in einer pulverförmigen Masse stattfindet, nicht immer notwendig die Temperatur etwa bis die niedrigste Rekristallisationstemperatur des Gemisches zu steigern um bedeutende Festigkeiten der Reaktionsprodukte zu erhalten.

Die Platzwechselreaktionen bieten reichliche Beispiele dar, dass solche Effekte erreicht werden können auch bei sehr niedrigen Temperaturen, vorausgesetzt nämlich, dass die Reaktionen mit ziemlich grosser Intensität verlaufen. Beispielsweise sei erwähnt:

BaO reagiert äusserst intensiv mit $CuSO_4$ bei 346° und das Reaktionsprodukt ist sehr hart zusammengebacken;

SrO reagiert intensiv mit $CuSO_4$ bei 418° und das Reaktionsprodukt ist hart zusammengebacken;

CaO reagiert verhältnismässig langsam mit $CuSO_4$ bei 516° und das Reaktionsprodukt ist leicht zusammengebacken;

CaO reagiert ziemlich intensiv mit $Zn_2P_2O_7$ bei 509° und das Reaktionsprodukt ist ziemlich hart zusammengebacken.

Die zufolge der Reaktion erreichten Höchsttemperaturen sind in den verschiedenen Versuchen 480°, 460°, 640°, 630° bzw. gewesen. Man ersieht hieraus, dass die Schrumpfungs- und Rekristallisationserscheinungen keine nennenswerte Rolle gespielt haben können. Bei der höchsten Temperatur wurde ja die geringste Zusammenbackung erhalten. Dazu kommt noch, dass die Zeit viel zu kurz gewesen ist. Es handelt sich bei diesen Reaktionen um Sekunden, oder, wenn man die Erhitzung und Abkühlung in dem Intervall, wo die Schrumpfungskräfte überhaupt hätten wirken können, mit in Rechnung nimmt, um Minuten.

Bei sehr geringer Intensität oder Wärmeentwicklung der Reaktionen wird die auf die chemische Wirkung zurückzuführende Zu-

sammenbackung sehr gering. Dies wurde vor allem durch Versuche mit solchen Systemen, wie z. B. $CoO + ZnO$, $2\,CoO + SnO_2$, $CoO + Al_2O_3$, $CoO + MgO$, $NiO + MnO$[1]) usw. bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die Bildung von Verbindungen wie Kobaltzinkat, Kobaltstannat und Kobaltaluminat oder von festen Lösungen zwischen Kobaltoxydul und anderen Metalloxyden (*MgO*, *MnO*, *NiO* usw.) erfolgt zwar bei etwa 800° mit einer beachtenswerten Geschwindigkeit, aber sie bleibt bedeutend hinter der oft beinahe explosionsartigen Intensität der Platzwechselreaktionen. Die Energieumsätze sind auch in den ersteren Fällen recht gering.

Dass chemische Umsetzungen in einer Pulvermasse — selbstverständlich ohne Bildung flüssiger Phasen — eine ähnliche Zusammenbackung oder Festigkeitsvermehrung hervorrufen können wie Schrumpfung und Rekristallisation, scheint nicht sehr befremdend. Namentlich ist die Analogie mit dem Rekristallisationsprozesse auffallend, handelt es sich ja doch in beiden Fällen um nach genügender Auflockerung der Kristallgitter eintretende Wechselwirkung benachbarter Gitter[2]). Dies gilt ohne weiteres für die Fälle, wo zwei oder mehrere feste Stoffe miteinander in Reaktion treten. Aber eine ähnliche Betrachtungsweise scheint auch in den Fällen angelegt werden zu können, wo es sich um eine Reaktion zwischen festen Körpern und Gasschichten handelt. Im ersten Moment wird natürlich bloss die Oberfläche der Körner angegriffen, aber das Weitergehen der Reaktion hängt sicher mit Diffusionserscheinungen in und zwischen den einzelnen Körnern zusammen. Über das Fortschreiten von Reaktionen in Pulvermassen ist sehr wenig bekannt. Wo lauter feste Stoffe reagieren scheint es wahrscheinlich, dass es hauptsächlich eine Frage um die Grösse der Kontakt- oder Reaktionsflächen ist. Wie bei der Rekristallisation spielen die Verunreinigungslamellen dabei natürlich auch eine Rolle. Voraussichtlich würde es dabei vorteilhaft sein die Korngrösse so klein und der ursprüngliche Pressungsgrad des Pulvers so gross wie möglich zu haben. Was die Korngrösse und übrigens auch die Kornform betrifft, so wird diese Annahme sowohl von den Resultaten dieser Untersuchung wie auch von früheren Arbeiten des Verfassers[3]) bestätigt. Die Versuche den Einfluss des Pressungsgrades zu

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **86**, 201, 296; **92**, 301, 369, 381; **93**, 313; **96**, 71 und Verfassers Diss.: „Über Reaktionsprodukte von *CoO* mit anderen Metalloxyden bei hohen Temperaturen", Upsala 1915.

[2]) Vgl. Tammann, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **149**, 63.

[3]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **96**, 64, 71; **98**, 47, 57.

studieren, haben aber weder von Tammann[1]) noch vom Verfasser zu eindeutigen Resultaten geführt. Namentlich in Systemen, wo Gase mit festen Stoffen reagieren oder gebildet werden, muss diesem Druckfaktor grosse Bedeutung zuerteilt werden. Wenn das Pulver locker ist, so hat das reagierende Gas selbstverständlich leichter die einzelnen Körner von aussen anzugreifen, aber es ist von diesem Gesichtspunkt aus sicher, dass eine festere Zusammenbackung der Masse erhalten wird, wenn die Kontaktfläche der Körner gut ausgebildet, d. h. das Pulver weniger locker ist. In letzterem Falle wird nämlich die Fortpflanzung der Reaktion in viel höherem Grade mit der Diffusion zwischen angrenzenden Körnern zusammenhängen, eine Erscheinung, die die Zusammenbackung oder Festigkeit der Masse vermehren wird. Ist die Masse wieder zu hart zusammengepresst und werden gasförmige Produkte während der Reaktion gebildet oder eingeschlossene Gase plötzlich erwärmt, so kann das Entweichen dieser Gase in der dichten Masse sehr erschwert werden. In solchen Fällen können namentlich bei sehr intensiv verlaufenden Umsetzungen durch Sprengwirkung Risse oder Löcher gebildet werden, die die Festigkeit der Masse natürlich sehr herabsetzen. Wir werden bei der Oxydation von Fe_3O_4 derartige Beispiele kennen lernen.

Leider konnte in der vorliegenden Arbeit diesen interessanten Problemen nicht viel Raum bereitet werden. Zweifelsohne wäre es aber eine sehr wichtige Aufgabe in der Zukunft darauf weiter einzugehen, und zwar sogar auch vom Gesichtspunkte der Technik aus.

B. Einfluss von einer reduzierenden oder oxydierenden Atmosphäre.

1. Reduktion.

In diesen Versuchen wurde die Zusammensetzung und Überleitungsgeschwindigkeit des Gases variiert. Beim Untersuchen von dem Einfluss dieser Faktore wurden die anderen konstant gehalten. Folgende Zusammensetzungen des Reduktionsgases wurden gebraucht:

$$10\,\%\ CO + 90\,\%\ CO_2,\ 15\,\%\ CO + 85\,\%\ CO_2 \text{ und}$$
$$25\,\%\ CO + 75\,\%\ CO_2,$$

und die Überleitungsgeschwindigkeiten sind entweder 167, 250 oder 333 cm³ pro Minute gewesen. Bei der Reduktion sind folgende Reaktionen möglich:

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **149**, 61.

1. $3\,Fe_2O_3 + CO \rightleftarrows 2\,Fe_3O_4 + CO_2$,
2. $Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3\,FeO + CO_2$,
3. $FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$,
4. $3\,FeO + 5\,CO \rightleftarrows Fe_3C + 4\,CO_2$,
5. $Fe_3O_4 + 4\,CO \rightleftarrows 3\,Fe + 4\,CO_2$.

Diese Gleichgewichte und die Bedingungen ihrer Herstellung sind von Baur und Glaessner[1]) und von Matsubara[2]) experimentell studiert und von Tiegerschiöld[3]) theoretisch untersucht wurden.

Um die Verhältnisse, die für die vorliegende Arbeit von Interesse sind, näher überblicken zu können wird hier folgendes, aus der Abhandlung von Tiegerschiöld[4]) geholtes Diagramm (Fig. 11) über die Reduktionsbedingungen von Fe_3O_4 und FeO mit CO wiedergegeben.

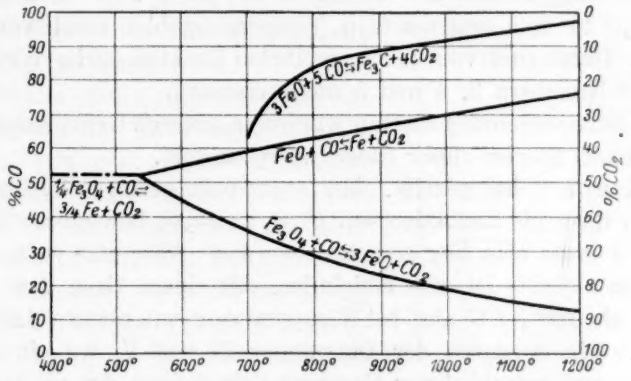


Fig. 11.

Ehe zu einem Vergleich zwischen diesem Diagramm und den von uns erhaltenen Ergebnissen übergegangen wird sollen in aller Kürze einige Angaben über den thermischen Zerfall von Eisenoxyd mitgeteilt werden. So fand Walden[5]) durch Messen einen O_2-Druck = 160 mm für Fe_2O_3 bei 1350°, indem Fe_3O_4 gebildet wurde. Nach ihm würde also die Dissoziationstemperatur[6]) noch etwas höher liegen. Mit dieser Untersuchung stimmen die von Tiegerschiöld aus den Bestimmungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 354.
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **124**, 39.
[3]) Jernkontorets annaler **78**, 67.
[4]) Loc. cit., S. 103.
[5]) Vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1350.
[6]) O_2-Druck = 1 Atm.

von Sosman und Hostetter[1]) durch Extrapolation erhaltenen Werte 1325° ($O_2 = 1/5$ Atm.) und 1380° ($O_2 = 1$ Atm.) gut überein. Bei dem thermischen Zerfall von Fe_2O_3 sollen aber feste Lösungen von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 gebildet werden, und daher muss man angeblich die Temperatur noch bis 1460° erhöhen um aus Fe_2O_3 beim Erhitzen an der Luft Fe_3O_4 zu erhalten.

Ruer[2]) hat später eine Dissoziationstemperatur des Fe_2O_3 von 1455° gefunden.

Bei den hier in Frage kommenden Versuchen ist die Temperatur niemals höher als 1265° gewesen, und eine Umwandlung von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 ist daher durch blosses Erhitzen nicht möglich gewesen.

Wir wenden uns nun an unsere analytischen Befunde in der Diagrammübersicht IV, V und VI (S. 40) und an Fig. 11, und finden dabei, dass die Gasgemische mit höchstens 25 % CO eine Bildung von Fe oder Fe_3C in dem angewandten Temperaturgebiet nicht veranlassen können. Damit sind von den angeführten Reaktionen im vorliegenden Falle die Nummern 3, 4 und 5 ausgeschlossen.

In Übereinstimmung hiermit wurden in unseren Reaktionsprodukten nicht einmal Spuren dieser Stoffe nachgewiesen.

Matsubara hat gezeigt, dass sogar sehr geringe Gehälte an CO in einem Gase die Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 bewirken. Mit Reaktion Nr. 1 muss also hier gerechnet werden. Aber eine weitergehende Reduktion zu FeO ist, wie ersichtlich, mit einem Gase von 10 oder weniger als 10 % CO und bei Temperaturen unter etwa 1265° nicht möglich. Die Analysen der Diagramme IV und V, wo ein Gas mit 10 % CO und verschiedener Geschwindigkeit über das erhitzte Fe_2O_3 geleitet wurde, zeigen auch, dass eine Reaktion bis Fe_3O_4 aber nicht weiter stattgefunden hat[3]).

Ganz anders liegen die Verhältnisse des Diagramms VI, wo ein Gas mit 25 % CO angewendet wurde. Vor der Beobachtungstemperatur 887° verläuft die Reduktion anscheinend wie mit dem 10 %igen Gase, in dem sie bei Fe_3O_4 stehen bleibt, aber bei höheren Temperaturen zeigen die Analysen die Bildung von FeO. Dies geht auch sehr deutlich aus

---

[1]) Vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 807.

[2]) Vgl. Chem. Zentralbl. **1923**, III, 1598.

[3]) Es ist selbstverständlich nicht zu erwarten, dass man mit gepressten Pastillen und verhältnismässig kurzer Erhitzungsdauer vollständig homogene Reaktionsprodukte erhalten wird. Es ist übrigens auch eine schon von Hilpert (Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, IV, 4578) gemachte Erfahrung, dass eine vollständige Überführung von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 schwer zu erreichen ist.

der in Übereinstimmung mit den Analysenresultaten gezogenen Kurve Fig. 12 hervor. Diese Befunde stimmen sehr gut mit Fig. 11, wo die FeO-Bildung mit einem CO-Gehalt des Gases von 25% bei etwa 870° eintreten soll. (Nach Matsubara wird sie durch ein 25·5%iges Gas bei 863° hervorgerufen.)

Mit dem bei den meisten Versuchen gebrauchten 15%igen Gase hat man erst bei etwa 1100° eine FeO-Bildung zu erwarten. Die in den Diagrammen I, II, III und VII dargestellten Verhältnisse, dass eine Erhitzung in Kombination mit Reduktion eine grössere Schwindung und Festigkeit der Pastillen bewirkt als blosses Erhitzen sind also auf die Reaktion:

$$3\,Fe_2O_3 + CO = 2\,Fe_3O_4 + CO_2 + \text{etwa } 17 \text{ kg·cal.}$$

zurückzuführen, wenn die Temperatur nicht höher als etwa 1100° gehalten wird. Oberhalb 1100° ist es möglich, dass auch die FeO-Bildung dabei eine Rolle spielt.

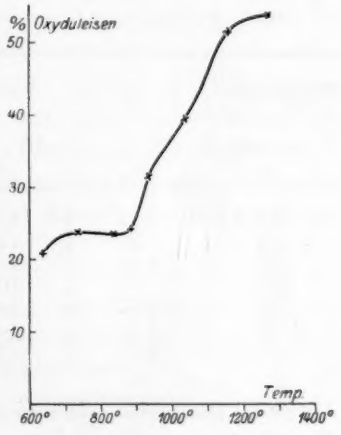


Fig. 12.

Wie aus den Diagrammen hervorgeht, können die Differenzen der K_t^r- und K_t^u-Werte recht gross werden. Ganz besonders ist dies wie zu erwarten oberhalb der Knietemperatur der Fall. Es ist vom Gesichtspunkt der Festigkeit aus immer vorteilhaft, dass die die Festigkeit hervorrufenden Faktoren gleichzeitig wirken. Am besten soll z. B. die Reduktion also gleichzeitig mit Schrumpfung und Rekristallisation einsetzen. Dies wird selbstverständlich erreicht, wenn eine Pastille direkt oberhalb etwa 935° in einem CO-haltigen Gase erhitzt wird. Dadurch werden also grössere Effekte erreicht, als wenn die Pastille zuerst erhitzt und dann reduziert wird, wie aus Tabelle 5 unten erhellt.

Tabelle 5.

Versuchsnummer	Versuchstemp. in Grad	Druckfestigkeit von Pastillen aus „Oxalatoxyd" ($K_t^0 = 2{\cdot}25$ kg/cm²) die eine Stunde erhitzt wurden	
		½ Std. in 15% CO + 85% CO_2 + ½ Std. in N_2 (nachher)	½ Std. in N_2 (zuerst) + ½ Std. in 15% CO + 85% CO_2
1	1039	222·4 kg/cm²	181·0 kg/cm²
2		222·3 „	179·0 „

Die Werte der Kolumne 4, wo die Reduktion erst nach der Einwirkung von Schrumpfung und Rekristallisation wirken konnte, sind bedeutend niedriger.

In diesem Zusammenhang soll auch erwähnt werden, dass das Verhältnis $\frac{K_t^r}{K_t^u}$ in sämtlichen hier besprochenen Diagrammen ein auffallendes Wachsen in der Nähe von der Knietemperatur zeigt, wie aus Tabelle 6 hervorgeht. Es liegt nahe, dieses Verhältnis in Zusammenhang mit der der Rekristallisationstemperatur entsprechenden starken Auflockerung der Kristallgitter zu setzen. Dadurch wird nämlich die Reaktion nicht bloss an der Oberfläche der Körner lebhafter, sondern ihre Fortpflanzung durch die Masse wird durch die verbesserten Diffusionsbedingungen in den Kristallen auch erleichtert.

Tabelle 6.

Temperatur in Graden	$\frac{K_t^r}{K_t^u}$ im Diagramm				
	I	II	III	VII	X
636	1·33	1·10	1·42	1·08	1·46
736	1·37	1·32	1·11	1·38	1·81
836	1·20	1·05	1·11	1·50	2·79
887	1·10	1·11	1·24	1·29	2·77
937	**1·57**	**1·41**	1·22	**2·73**	**4·71**
1039	1·25	1·12	**1·73**	**3·34**	2·57
1158	1·28	1·23	1·38	1·40	1·89

Es ist auffallend, dass diese Steigerung im Diagramm III erst etwas höher als in den anderen Diagrammen anfängt. Gerade in Diagramm III ist die Dichte der Pastillen wegen der starken Pressung ($K_t^0 = 25{\cdot}1\ \mathrm{kg/cm^2}$) sehr gross und das direkte Angreifen der Körner von dem Reduktionsgase dadurch erschwert oder verlangsamt. Darin dürfte wohl der Grund zu der genannten Abweichung liegen.

Die Schwindung der erhitzten Pastillen ist geringer als die der reduzierten. Die Kurven sind aber von demselben Typus, und die Differenzen nehmen mit steigender Temperatur ab. Diese grössere Schwindung der reduzierten Pastillen kann nicht durch die Umwandlung von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 erklärt werden, sondern hängt mit dem gleichzeitigen Eintreten von Reduktion, Schrumpfung und Rekristallisation zusammen. Um dieses zu beweisen, wurden die spezifischen Gewichte von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 bestimmt. Dabei wurden die Werte 5·132 und

5·168 bzw. erhalten. Die bei 1039° reduzierten Pastillen in Diagramm I haben ein Volum, das 52·4 mm³ geringer ist als das Volum der bei derselben Temperatur bloss erhitzten Pastillen. Die durch die chemische Umbildung von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 bei der Reduktion hervorgerufene Volumveränderung beträgt aber für Pastillen dieser Grösse bloss 7 mm³.

Es ist im obigen schon erwähnt wie ungleich zusammengesetzte Reduktionsgase auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wirken. Man hat aber nach allgemeinen chemischen Betrachtungsweisen auch Grund zu der Annahme, dass das *CO*-reichere Gas kräftiger auf die Festigkeit und Schwindung der Pastillen einwirken soll als das *CO*-ärmere. Dieses Verhalten geht auch aus den Diagrammen IV und VI hervor, wo Pastillen von $K_t^v = 2{\cdot}25$ kg/cm² halbstündig in zwei verschiedenen Gasen — 10% $CO + 90\%$ CO_2 und 25% $CO +$ 75% CO_2 — erhitzt wurden. In beiden Fällen war die Überleitungsgeschwindigkeit = 167 cm³/Min. Am meisten interessieren dabei die Werte bei Temperaturen unter 887°. Oberhalb 887° wird mit dem *CO*-reicheren Gase *FeO* gebildet, und dabei werden die Effekte von sowohl dem Geschwindigkeitsfaktor wie von ungleichen chemischen Reaktionen vermischt. Die ausgerechneten Werte von K_t^r (Diagramm VI mit 25% *CO*) im Verhältnis zu K_t^r (Diagramm IV mit 10% *CO*) gehen aus Tabelle 7 hervor. In derselben Weise werden die Schwindungsverhältnisse angegeben.

Tabelle 7.

Temperatur in Graden	$\frac{K_t^r \text{ VI}}{K_t^r \text{ IV}}$	$\frac{\text{Schwindungsproz. VI}}{\text{Schwindungsproz. IV}}$
636	1·26	1·19
736	2·62	1·60
836	2·06	1·25
887	1·86	1·28
937	1·58	1·24
1039	1·41	1·13
1158	1·16	1·15
1265	1·17	1·08

Wie zu erwarten, sind die Werte mit dem *CO*-reicheren Gase höher auch bei Temperaturen (unter 887°), wo bloss die verschiedene Intensität des Reaktionsverlaufs gewirkt hat.

Einen ähnlichen Einfluss wie ein höherer *CO*-Gehalt soll auch eine grössere Geschwindigkeit des Gases ausüben. In den Diagrammen IV und V sind die Resultate von Versuchen mitgeteilt, wo ein Gas von der Zusammensetzung 10% $CO + 90\%$ CO_2 mit 167 oder 333 cm³/Min.

übergeleitet wurde. Wie aus den Tabellen (Diagramm IV und V, S. 40) hervorgeht, hat die grössere Geschwindigkeit durchwegs eine höhere Festigkeit erzeugt[1]). Die Schwindungen sind weniger verschieden.

Die Analysen des Diagramms IV zeigen, dass die Reduktion der Pastillen mit Ausnahme von der niedrigsten Beobachtungstemperatur mit einem Gase von 10% *CO* schon nach einer halben Stunde praktisch fertig (Fe_3O_4) ist. Die in Diagramm II (15% *CO*) wiedergegebenen, einer 1stündigen Erhitzung entsprechenden, im Vergleich mit den im Diagramm I (15% *CO*, $^1/_2$stündige Erhitzung) höheren Festigkeitswerten können daher nicht durch eine vollständigere Reduktion erklärt werden. Sie müssen vielmehr darin ihren Grund haben, dass die Schrumpfungskräfte und Rekristallisationsprozesse in Diagramm II längere Zeit gewirkt haben als im Diagramm I. Damit steht auch im Einklang, dass die Veränderung von sowohl „*u*"- wie „*r*"-Werten etwa die gleiche ist.

2. Reduktion + nachfolgende Oxydation.

Diese wurde einfach so vorgenommen, dass die reduzierten Pastillen noch heiss in der Luft herausgenommen wurden, wobei eine Wiederoxydation zu Fe_2O_3 erfolgte. Durch die Wärmeentwicklung bei den Reaktionen:

$$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 = 3Fe_2O_3 + 25{\cdot}2 \text{ kg} \cdot \text{cal.}$$

und

$$2FeO + \frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 63{\cdot}6 \text{ kg} \cdot \text{cal.}^2)$$

wird dabei die Abkühlung so langsam, dass die Umbildung von Fe_3O_4 oder FeO zu Fe_2O_3 vollständig ist.

Wie zu erwarten, werden die Pastillen durch dieses Verfahren noch fester. Die K_t^{r+ox}-Werte in den Diagrammen I, II, III und VII sind also immer höher als die K_t^r-Werte. Ebenso wird die Schwindung durch die Wiederoxydation vermehrt.

Wie die K_t^r-Kurven immer steiler verlaufen als die K_t^u-Kurven, so ist dies auch der Fall von den K_t^{r+ox}-Kurven im Vergleich mit den K_t^r-Kurven. Daher wachsen auch die Differenzen $K_t^{r+ox} - K_t^r$ ebenso wie $K_t^r - K_t^u$ mit der Temperatur. Daraus erhellt, dass es vorteilhafter sein muss die Wiederoxydation in einem heissen Luftstrome vorzunehmen und nicht unter gleichzeitiger Abkühlung, wenn man nach so grosser Festigkeit der Pastillen wie möglich strebt. Ausgeführte Versuche haben diesen Schluss bestätigt.

[1]) Es wird dabei von der niedrigsten Temperatur abgesehen, wo die Reduktion nicht vollständig ist.

[2]) Die Wärmeangaben sind aus Landolt-Börnstein nach Mixter genommen.

3. Erhitzung und Oxydation von synthetischem Fe_3O_4 und von Magnetit.

Das Eisenoxyduloxyd wurde nach Hilpert durch Reduktion von Fe_2O_3 bei etwa 400° mit einem Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf hergestellt. Die Analysen von diesem Präparat und von dem angewandten Magnetit werden bei den betreffenden Diagrammen in der Übersicht VIII und XII mitgeteilt.

Beim Erhitzen dieser Präparate in N_2 wurden Kurven von dem gewöhnlichen Typus (Diagramm VIII und XII) erhalten. In beiden Fällen liegen die Knietemperaturen bei etwa 890°, woraus man also auch auf eine dabei beginnende schnelle Rekristallisation schliessen kann. Auf der Schwindungskurve des Magnetits tritt wie bei den dichten mineralischen Präparaten im allgemeinen keine deutliche Knietemperatur auf.

Bei der Oxydation von Fe_3O_4 wurden interessante Befunde gemacht, die schon teilweise oben erwähnt worden sind. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Bedingungen, unter welchen die Oxydation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 verläuft, für die Festigkeit der oxydierten Pastillen in höchstem Grade bestimmend sind. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der Oxydation von Magnetit in Diagramm XIIIA. Hier wurden Pastillen von $K_t^0 = 5{\cdot}74$ kg/cm² in einem Luftstrom von 133 cm³/Min. oxydiert. Die erhaltene Festigkeitskurve zeigt zwar keine ausgeprägte Knietemperatur, aber verläuft wenigstens in der Beziehung normal, dass kein Minimum auftritt und dass die Werte jedenfalls unter etwa 1150° immer höher sind als die entsprechenden K_t^u-Werte (Diagramm XII). In Diagramm XIIIB ist die Kurve entsprechend der Oxydation von Magnetitpastillen mit einer Ausgangsfestigkeit von 12·75 kg/cm² in einem Luftstrom von 333 cm³/Min. wiedergegeben. Diese Kurve zeigt ein scharf ausgeprägtes Minimum in der Nähe von der Beobachtungstemperatur 887°. Eine Kurve mit einem Minimum wird auch erhalten, wenn das synthetische, äusserst feinkörnige Eisenoxyduloxyd in einem Luftstrom von 416 cm³/Min. oxydiert wurde. Dieses Minimum (Diagramm IX) ist aber viel flacher ausgebildet. Die Pastillen wurden dabei zu $K_t^0 = 2{\cdot}25$ kg/cm² gepresst.

Wir haben also zwei Fälle von Fe_3O_4-Oxdation, wo ein Minimum auftritt und einen Fall, wo die Kurve einen mehr normalen Verlauf aufweist. Das Auftreten der Minima steht zweifelsohne in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Prozesse in den Pastillen. Wie schon erwähnt, konnte in der vorliegenden Untersuchung auf dieses Problem nicht näher eingegangen werden. Aller-

dings ist es in den angeführten Beispielen auffallend, dass die Minima gerade dort auftreten, wo das Pulver sehr fein oder hart gepresst wurde und wo die Überleitungsgeschwindigkeit des Gases gross gewesen ist. Das Versuchsmaterial ist aber in bezug auf diese Erscheinung viel zu gering, um weitergehende Schlüsse daraus ziehen zu können.

Für die Eisenerzbrikettierung haben diese Versuche mit Reduktion oder Oxydation natürlich ein nicht geringes Interesse.

Es ist schon gezeigt, dass sogar durch blosses Erhitzen dank Schrumpfung und Rekristallisation Produkte von bedeutender Festigkeit gebildet werden können. Wie aus Diagramm VIII und XII ersichtlich, ist dies auch mit Fe_3O_4 der Fall. Technisch sind diese Versuche ohne Wiederoxydation des Eisenoxydoxyduls von geringerer Bedeutung, weil die Erhitzung dabei selbstverständlich mit einer Oxydation zu Fe_2O_3 zusammenhängt. Richtig geleitet, wird diese Oxydation eine Vermehrung der Festigkeit herbeiführen, man hat bloss dafür zu sorgen, dass eine geeignete Korngrösse und Oxydationsgeschwindigkeit getroffen wird. Versuche mit natürlichem Magnetitschliech haben diese Verhältnisse noch weiter bestätigt[1]). In der Praxis, d. h. bei dem Gröndahl-Verfahren, sind auch ähnliche Erfahrungen gemacht und bei der Ausführung beachtet worden. — Mit einem Magnetitschliech von der Korngrösse etwa 0,046 mm² wurden von uns Festigkeiten von 533·3 kg/cm² erhalten, wenn Pastillen von einer Ausgangsfestigkeit $< 0{,}1$ kg/cm² in einem Luftstrom von 133 cm³/Min., während $^1/_2$ Stunde bei 1265° erhitzt wurden. Bei 1039° und 1158° waren die entsprechenden Festigkeiten 236·7 und 297·0 kg/cm². Durch blosses Erhitzen in N_2 wurden bei 1039°, 1158° und 1265° folgende Festigkeiten erhalten: 30·6, 70·8 und 146·5 kg/cm².

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass ein Schmelzen gewisser Bestandteile der Briketten gar nicht notwendig ist, um grosse Festigkeitswerte zu erhalten, und dass solche Prozesse wie Schrumpfung, Rekristallisation und Oxydation von der allergrössten Bedeutung sind.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, hat man aber, da es sich gezeigt hat, dass die Oxydation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 bei dem Gröndahl-Prozess von so ausserordentlich grosser Bedeutung ist für die Festigkeit der Produkte, Grund zu der Annahme, dass gute Briketten sich auch aus Eisenglanzschliech herstellen liessen, wenn die Erhitzung von einer gleichzeitigen Reduktion gefolgt wurde.

Die ausgeführten Versuche haben diesen Schluss auch bestätigt,

[1]) Vgl. Hedvall, Helin, Jernkontorets Annaler 1926.

wie aus den Diagrammen I, II, III und VII erhellt und im obigen mehrmals hervorgehoben wurde. In der Praxis wurde selbstverständlich die Reduktion von einer Wiederoxydation von dem gebildeten Fe_3O_4 (FeO) zu Fe_2O_3 gefolgt werden. Aus den genannten Diagrammen geht hervor, dass dadurch die Festigkeit noch weiter erhöht wird.

Die folgende Tabelle 8 enhält einige Resultate diesbezüglicher Versuche mit natürlichem Eisenglanzschliech.

Tabelle 8.

$K_t^o < 0{\cdot}1$, Korngrösse $\sim 0{\cdot}068$ mm², Gasgeschwindigkeit 333 cm³/Min.

Erhitzungstemperatur in Graden	K_t^u	n	η	K_t^r	n	η	K_t^{r+ox}	n	η	Zusammensetzung des Gases	Erhitzungszeit
937	1·58	2	± 0·03	1·89	2	± 0·05	3·60	2	± 0·05	15% CO + 85% CO_2	½ St.
1039	17·41	3	± 0·12	6·58	3	± 0·06	9·48	2	± 0·12		
1158	35·64	3	± 0·07	70·60	3	± 0·33	80·31	3	± 0·32		
1265	108·59	3	± 1·30	136·40	3	± 2·37	185·83	3	± 1·43		
937	in Luft			2·45	2	± 0·13	2·96[1]	3	± 0·09	25% CO + 75% CO_2	½ St.
1039				11·47	2	± 0·10	14·50	2	± 0·15		
1158				169·40	2	± 0·70	197·90	2	± 0·60		
1265				197·55	2	± 1·20	225·15	2	± 0·68		
937							6·69[2]	3	± 0·10	$D : o$	½ St. + 5 Min.
1039							20·30	2	± 0·13		
1158							367·63	2	± 1·00		
1265							469·04	3	± 3·18		

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass Agglomerate von ausgezeichneter Festigkeit erhalten werden können, wenn gepresste oder ungepresste Pulvermassen von Eisenglanzschliech in der Hitze reduziert und dann am besten wieder oxydiert werden. Letztere findet statt entweder beim Herausnehmen der Produkte in die Luft oder — was vorteilhafter ist — in einem heissen Luftstrom.

C. Einfluss von mit den Eisenoxyden gemischten anderen Oxyden (CaO, SiO_2).

Gemische von Eisenoxyden mit CaO oder SiO_2.

Im vorigen wurde gezeigt, dass sowohl physikalische wie chemische Veränderungen beim Erhitzen pulverförmiger Massen eine Zusammen-

[1]) Bei diesen Versuchen wurde die Wiederoxydation bei der Abkühlung in der Luft vorgenommen.

[2]) Bei diesen Versuchen wurde die Wiederoxydation in einem Luftstrom während fortgesetzten Erhitzens (5 Minuten) vorgenommen.

backung und Vermehrung der Festigkeit des Materials hervorrufen. Von chemischen Reaktionen wurden dabei in bezug auf ihre Einwirkung auf die Festigkeit des Materials bloss die Reduktion von Fe_2O_3 oder Oxydation von niedrigeren Eisenoxyden zu Fe_2O_3 in einer reduzierenden bzw. oxydierenden Atmosphäre untersucht. Es ist aber schon mehrmals hervorgehoben worden, dass auch Reaktionen zwischen lauter festen Phasen unter Umständen mit bedeutender Intensität verlaufen können, und dass dabei stark zusammengebackene Produkte erzeugt werden können. Da nun die natürlichen Eisenoxyde niemals rein vorkommen und, da die Verunreinigungen eben solcher Art sind, dass Reaktion der genannten Art denkbar werden, wurden einige Versuche gemacht, um die etwaige Einwirkung solcher Beimischungen auf die Festigkeit zu studieren.

1. Gemische von $Fe_2O_3 + SiO_2$.

Die unter Umständen bedeutende Reaktionsfähigkeit von SiO_2 in festen Gemischen ist schon früher vom Verfasser nachgewiesen[1]). Wie zu erwarten, erwies sich dabei das äusserst feinkörnige gefällte SiO_2 mehr reaktionsfähig als glasiges oder kristallisiertes. Um festzustellen, ob man in Gemischen obiger Art eine Reaktion überhaupt erwarten konnte, wurden Versuche mit Umrühren des erhitzten Gemisches in der schon oben beschriebenen Weise ausgeführt. In Gemischen von „Oxalatoxyd" (Fe_2O_3) und glasigem SiO_2 im Molverhältnis 2 : 3 blieb der Rührer in zwei verschiedenen Versuchen bei 661° und 667° bzw. stehen, und das Pulver war deutlich zusammengebacken. In Übereinstimmung mit Diagramm XIV wurden nun Pastillen, teils von reinem Fe_2O_3 und teils von Gemischen aus $Fe_2O_3 + 4.3\%$ SiO_2 wie gewöhnlich erhitzt und die Festigkeit und Schwindung der abgekühlten Pastillen gemessen. Wegen des kleinen Gehalts an SiO_2 konnte erst bei 887° eine deutliche Vermehrung der Festigkeit für SiO_2-haltige Pastillen im Vergleich mit reinen Fe_2O_3-Pastillen nachgewiesen werden, wo glasiges SiO_2 angewendet wird, liegt die entsprechende Beobachtungstemperatur noch etwas höher. Eine grössere Einwirkung tritt allerdings in beiden Fällen erst bei der Beobachtungstemperatur 1039° zutage. Dabei ist, wie zu erwarten, der Einfluss von dem gefällten SiO_2 viel grösser als von dem glasigen. Diese Einwirkung muss mit der Bildung von Eisensilikat zusammenhängen. Die Schwindungskurven zeigen das interessante Verhalten, dass die Einmischung von gefälltem SiO_2 der Schwindung

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **98**, 47.

entgegenwirkt[1]). Diese Erscheinung, ebenso wie die rein chemischen Resultate von den Reaktionen in diesem und den folgenden Gemischen, konnten in diesem Zusammenhange nicht näher untersucht werden. Da sie aber vor allem ein grosses technisches Interesse besitzen, sind sie zweifelsohne einer weiteren Bearbeitung wert.

2. Gemische von Fe_2O_3 mit CaO und SiO_2.

Wie der Verfasser gezeigt hat, werden Verbindungen wie $CuO.Al_2O_3$, $CoO.Al_2O_3$, $CoO.Cr_2O_3$ u. a. in dem Temperaturgebiet 800 bis 900° ziemlich schnell gebildet beim Erhitzen der Oxydkomponenten. Es wäre denn auch nicht ausgeschlossen, dass beim Erhitzen von CaO und Fe_2O_3 auch ein Calciumferrit gebildet werden könnte[2]). Da nach den Untersuchungen von Hilpert und Kohlmeyer[3]) das niedrigste Eutektikum des Systems: $CaO + Fe_2O_3$ bei etwa 1200° schmilzt, wurden in unseren diesbezüglichen Versuchen keine Festigkeitswerte über 1158° berücksichtigt.

Bei den Umrührungsversuchen in Gemischen aus CaO und Fe_2O_3 blieb der Rührer erst bei etwa 930° stehen[4]). Daraus kann aber auch wegen des geringen Gehalts an CaO — 0·17%[5]) — nicht geschlossen werden, dass ein Calciumferrit nicht gebildet worden ist. Leider wurden die Versuche mit CaO nicht bei grösseren CaO-Prozenten fortgesetzt. Aus den Kurven Diagramm XV geht, wie zu erwarten hervor, dass sich die angewendete geringe CaO-Menge nicht geltend gemacht hat. Damit stimmt auch, dass die Gemische mit sowohl CaO wie SiO_2 dieselben Resultate gegeben haben wie die Gemische aus Fe_2O_3 und bloss SiO_2.

Für die technische Brikettierung von Schliechen, die sowohl SiO_2 wie CaO ($CaCO_3$) enthalten und wo der Kalk in Beziehung auf die Kieselsäure nicht in Überschuss anwesend ist, kann die Ferritbildung im ungeschmolzenen Zustand kaum eine Rolle spielen. Es ist nämlich zu erwarten, dass der bei der Zersetzung von $CaCO_3$ (918°) frei gewordene CaO in erster Linie mit SiO_2 reagieren wird. Dass eine

---

[1]) Da dieses SiO_2-Präparat das Wasser sehr hartnäckig behält, ist es vielleicht nicht ganz ausgeschlossen, dass das Präparat nach dem Trocknen noch eine geringe Quantität Wasser enthält, die eine Aufblähung verursacht.

[2]) Vgl. Tholander, Jernkontorets annaler **1874**, 102.

[3]) Vgl. Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 2248, 4581.

[4]) Dies ist auch mit reinem Fe_2O_3 der Fall.

[5]) Dieser geringe Gehalt wurde gewählt, weil Parallelversuche mit einem Schliech mit diesem CaO-Gehalt ausgeführt wurden.

solche Reaktion ziemlich leicht eintritt, hat der Verfasser schon früher nachgewiesen[1]).

3. Gemische von Fe_3O_4 und SiO_2.

Die Erhitzungsversuche wurden in Stickstoff teils mit reinem synthetischen Fe_3O_4, teils mit $Fe_3O_4 + 5\,\%$ glasigem SiO_2 ausgeführt. Vor dem hatten nach wie vor Rührversuche gezeigt, dass eine Reaktion zwischen Fe_3O_4 und SiO_2 wirklich stattfand und zwar bei recht niedrigen Temperaturen. Der Rührer blieb nämlich in drei verschiedenen Versuchen bei 467°, 478° und 467° bzw. stehen, also etwa 200° niedriger als in Gemischen von Fe_2O_3 und SiO_2. Wie schon erwähnt, wurde auf die rein chemischen Probleme dieser Prozesse nicht näher eingegangen. Wahrscheinlich ist aber, dass hier eine Reaktion im Sinne:

$$FeO \,.\, Fe_2O_3 + SiO_2 = FeSiO_3 + Fe_2O_3$$

vorläuft. Wenn dies der Fall ist, so würde sie ein interessantes Analogon zu den bisher untersuchten Typen von Platzwechselreaktionen[2])

$$MO + MeAc = MAc + MeO$$

oder z. B. $$CaO + FeSiO_3 = CaSiO_3 + FeO$$

darstellen.

In guter Übereinstimmung mit den Rührversuchen ist in Diagramm XVI schon bei den niedrigsten Versuchstemperaturen ein deutlicher Einfluss der Einmischung von SiO_2 auf die Festigkeit zu merken. Wie gewöhnlich werden erst oberhalb der Knietemperatur Festigkeiten erhalten, die für die SiO_2-Pastillen viel höher sind als für die reinen Fe_3O_4-Pastillen. Diese sehr starke Einwirkung von SiO_2 auf die Festigkeit in diesen Gemischen deutet sehr darauf hin, dass die Reaktion zwischen Fe_3O_4 und SiO_2 eine Platzwechselreaktion ist, weil gerade diese intensiv verlaufenden Umsetzungen immer von starken Zusammenbackungseffekten gefolgt sind.

4. Gemische von Fe_3O_4 und CaO.

In einer früheren Arbeit[3]) hat der Verfasser gezeigt, dass eine Reihe spinellartig aufgebauter Stoffe wie gewöhnlich Sauerstoffsäuresalze nach dem Platzwechselprinzip reagieren können, z. B.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **98**, 47.

[2]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **122**, 181; **128**, 1; **135**, 49; **140**, 243 und die Tammann-Festschrift.

[3]) Vgl. Svensk Kemisk Tidskrift **1925**, S. 172 (deutsch).

$$CaO + CoO \,.\, Cr_2O_3 = CaO \,.\, Cr_2O_3 + CoO \text{ bei } 512°$$
$$CaO + FeO \,.\, Cr_2O_3 = CaO \,.\, Cr_2O_3 + FeO \text{ „ } 502°.$$

Es liegt nahe zu vermuten, dass die technisch wichtige Reaktion

$$CaO + FeO \,.\, Fe_2O_3 = CaO \,.\, Fe_2O_3 + FeO$$

möglich wäre.

Ausgeführte Rührversuche haben ein solches Verhalten auch wahrscheinlich gemacht. In drei verschiedenen Fällen blieb der Rührer bei 520°, 536° und 520° bzw. stehen, und die zusammengebackene Masse enthielt pyrophorisches *FeO*.

Auf eine derartige Platzwechselreaktion deuten auch die Resultate des Diagramms XVII, wo ein stark festigkeitsvermehrender Einfluss des Kalks schon bei den niedrigsten Versuchstemperaturen zu beobachten ist. Die Schwindung der gemischten Pastillen ist auch grösser als die der reinen.

Von technischem Gesichtspunkt aus dürfte also ein reaktionsfähiger Kalkgehalt des Magnetitschliechs sehr vorteilhaft für die Festigkeit sein. Man hat dabei nicht bloss mit der obengenannten Platzwechselreaktion zu rechnen, sondern auch mit der Oxydation des gebildeten *FeO*, die wie oben gezeigt, in derselben Richtung wirken soll.

5. Gemische von Fe_3O_4 mit CaO und SiO_2.

Wie aus Diagramm XVIII erhellt, wo Versuche mit Gemischen, die 5% *CaO* und 5% glasiges SiO_2 enthalten, angestellt wurden, ist das gleichzeitige Einmischen von *CaO* und SiO_2 nicht so vorteilhaft, wie wenn bloss einer dieser Stoffe vorkommt. Dieses Verhalten kann folgendermassen erklärt werden. *CaO* wirkt stärker festigkeitsvermehrend als SiO_2. SiO_2 reagiert aber mit Fe_3O_4 bei niedrigeren Temperaturen (vgl. die Rührversuche) als *CaO*. Dadurch kann der Kontakt zwischen *CaO* und Fe_3O_4 offenbar erschwert und der vom Festigkeitsgesichtspunkte aus wichtigste Faktor also teilweise ausgeschaltet werden. Übrigens ist von Fall zu Fall zu entscheiden über die physikalische Rolle dieser beigemischten Stoffe. Es ist im vorigen durch eine grosse Zahl von Beispielen gezeigt, dass bloss durch Schrumpfung und Rekristallisation grosse Festigkeiten erzielt werden können. Wenn die Reaktionseffekte oder Rekristallisationseffekte, die durch die Beimengungen erzeugt werden, geringer sind als die durch Schrumpfungs- oder Rekristallisationserscheinungen in der Hauptmasse hervorgerufenen, so wirken natürlich diese Stoffe oder gewisse Prozentzahlen davon nicht vorteilhaft auf die Festigkeit der Produkte.

Zusammenfassung.

Es wird hervorgehoben, dass die Eigenschaften der beim Erhitzen pulverförmiger Massen erhaltenen Produkte in nächster Beziehung auch zu den Veränderungen in dem ungeschmolzenen Pulver stehen können. Die nähere Erforschung solcher Prozesse ist namentlich für die Metallurgie und die Tonindustrie von grosser Bedeutung.

In der vorliegenden Untersuchung wird das Hauptinteresse auf die Festigkeits- und Schwindungsverhältnisse von aus Eisensauerstoffverbindungen hergestellten Pastillen gelegt. Ein Apparat zur Messung der Druckfestigkeit wurde konstruiert.

Es wird nachgewiesen, dass die Form der Festigkeits- und Schwindungskurven nicht durch blosses Schrumpfen der Körner erklärt werden kann. Nach einer Übersicht über diesbezügliche Erfahrungen aus der Metallographie wird gezeigt, dass aber sämtliche Ergebnisse sich wohl überblicken und erklären lassen, wenn man annimmt, dass unter einer gewissen Temperatur Schrumpfungskräfte aber oberhalb jener Temperatur auch Rekristallisationserscheinungen einwirken.

Die Berechtigung dieser Annahme wird experimentell gestützt, und es wird gezeigt, dass das Temperaturgebiet, wo die Festigkeitskurve steil zu steigen anfängt mit dem Temperaturintervall, wo das zweite Gebiet starker Schwindung einsetzt, und mit der Rekristallisationstemperatur des betreffenden Stoffes zusammenfällt.

Nach der Feststellung der Art der einwirkenden physikalischen Faktore wird der Einfluss von Erhitzungsdauer, Korngrösse, Kornform und Pressungsgrad untersucht. Im Einklang mit geläufigen Betrachtungsweisen stellt es sich heraus, dass die Erhitzungszeit sich hauptsächlich bei niedrigeren Temperaturen geltend macht. Die Einwirkung der anderen Variabeln ist auch wie zu erwarten. Ein kleineres Korn vermehrt wie selbstverständlich auch ein höherer Pressungsgrad die Festigkeit der Pastillen. Der Einfluss tritt besonders bei niedrigeren Temperaturen und im Gebiete der Rekristallisation sehr deutlich zutage. In derselben Richtung wirkt auch eine mehr unregelmässige Begrenzung der Körner.

Aus den Kurven erhellt, dass sogar sehr schwach gepresste Pastillen nach halbstündigem Erhitzen über der Rekristallisationstemperatur bedeutende Festigkeiten aufweisen.

Wenn von der Ausdehnung und dem Entweichen eingeschlossener Gase abgesehen werden kann, so kann im allgemeinen gesagt werden, dass die besprochenen Effekte der physikalischen Prozesse noch ver-

stärkt werden, wenn bei der Erhitzung auch chemische Reaktionen verlaufen, besonders wenn sowohl die physikalischen wie die chemischen Prozesse gleichzeitig einwirken.

In diesem Zusammenhang werden die technisch wichtigen Reaktionen

$2\,Fe_3O_4 + \frac{1}{2}\,O_2 = 3\,Fe_2O_3$ und $3\,Fe_2O_3 + CO = 2\,Fe_3O_4 + CO_2$

studiert, und es stellt sich heraus, dass sie eine starke Vermehrung der Festigkeit der Produkte herbeiführen.

Durch Bestimmung der spez. Gewichte von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 wird gezeigt, dass die stärkere Schwindung bei der Reduktion von Fe_2O_3 als bei dem blossen Erhitzen nicht durch das kleinere Molekularvolumen der Fe_3O_4 erklärt werden kann, sondern dass sie ein reines Reaktionsphänomen ist.

Dies ist von Interesse nicht bloss für das bekannte Brikettierungsverfahren von Magnetitschliech nach Gröndahl, sondern bildet auch die Grundlage einer neuen Methode Eisenglanzschliech durch Reduktion mit Gichtgasen zu agglomerieren.

Der Verlauf der Reduktion von Fe_2O_3 in verschieden zusammengesetzten Reduktionsgasen ($CO + CO_2$) wird studiert und nach Analysen in Übereinstimmung mit den diesbezüglichen Gleichgewichtsuntersuchungen von Matsubara, Sosman und Hostetter und Tigerschiöld gefunden.

Eine höhere Intensität der Reaktionen vermehrt die hier studierten Effekte, was aus Versuchen mit verschiedener Zusammensetzung und Geschwindigkeit der Reduktionsgasen erhellt.

Es werden die Ergebnisse einer Untersuchung über den Einfluss von solchen Reaktionen mitgeteilt, die zwischen Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 und festen eingemischten Stoffen (CaO, SiO_2) verlaufen. Es hat sich gezeigt, dass auch Reaktionen dieser Art festigkeitserhöhend einwirken. Auf die rein chemische Seite dieser Probleme konnte hier nicht eingegangen werden, aber es ist wahrscheinlich, dass SiO_2 mit Fe_2O_3 zu einem Ferrisilikat und mit Fe_3O_4 zu einem Ferrosilikat nach

$$FeO\,.\,Fe_2O_3 + SiO_2 = FeO\,.\,SiO_2 + Fe_2O_3$$

reagiert. Mit CaO reagiert Fe_3O_4 wahrscheinlich nach

$$FeO\,.\,Fe_2O_3 + CaO = CaO\,.\,Fe_2O_3 + FeO.$$

Die sehr kräftige Einwirkung der beiden letzteren Reaktionen auch bei den niedrigeren Temperaturen deutet darauf hin, dass sie wirkliche „Platzwechselreaktionen“ sind. Wie zu erwarten, ist die Einwirkung des gefällten SiO_2 stärker als die des glasigen.

Örebro, Chemisches Laboratorium der technischen Schule.

Adhäsionskräfte in Lösungen. VII.

Über die Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässerigen Lösungen.

Von

Michael Dubinin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 26.)

Bei der Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässerigen Lösungen lassen sich drei Fälle beobachten:

1. Adsorption starker Elektrolyte, die sich im Zustande vollständiger Dissoziation in der Lösung befinden.

2. Adsorption von Nichtelektrolyten.

3. Adsorption schwacher Elektrolyte, die in der Lösung ein aus Ionen und undissoziierten Molekülen bestehendes System bilden.

Was die Adsorption der Elektrolyte anbetrifft, so ist diese Frage allseitig untersucht, wobei man als erwiesen betrachten kann, dass bei Adsorption von Elektrolyten im Falle, wenn keine chemische Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Stoff und Adsorbens eintritt, beide Ionen in äquivalenten Mengen adsorbiert werden[1]). Im Falle starker Elektrolyte erscheint die Wechselwirkung zwischen Ionen und Adsorbens, die zur Verdichtung des adsorbierten Stoffes an der Oberfläche des Adsorbens, d. h. zum Adsorptionsprozesse führt, als elektrostatische, vielleicht aber auch als elektrodynamische Erscheinung, welche sich zwischen den elektrischen Systemen, nämlich einerseits dem Adsorbens und anderseits den Ionen abspielt. Da jedes Kraftfeld elektrischer Natur ein bestimmtes Vorzeichen haben muss, so unterliegt eine der Ionengattungen — die Kationen bzw. die Anionen — der unmittelbaren Wirkung seitens des Adsorbens in Abhängigkeit von dem Vorzeichen des elektrischen Feldes. Diese Wahladsorption der Ionen eines bestimmten Vorzeichens, die zur Trennung der positiven und negativen Ladungen innerhalb der Lösung führen soll, kann infolge der elektro-

[1]) Schilow und Lepin, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 46 (1920); Freundlich, Kapillarchemie, S. 276, 2. Aufl.; Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration I, S. 201, 2. Aufl.

statischen Gegenwirkung seitens der Lösung nicht in messbaren Quantitäten stattfinden. Daher ziehen die am Adsorbens haftenden Ionen von bestimmtem Vorzeichen die Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen an, weshalb sich die absorbierte Elektrolytenmenge an der Oberfläche des Adsorbens in Form einer elektrischen Doppelschicht befindet. Die gegenseitige Anziehung der Ionen ist in gewissem Grade dem von Nernst für die Diffusion der Elektrolyte vorgeschlagenen Schema analog. Indem wir nun einerseits die heutigen Anschauungen über die Deformation der äusseren Elektronenbahnen bei der Ionen- bzw. Molekülbildung und den daraus resultierenden komplizierten Begriff des Moleküls, andererseits aber die strenge Äquivalenz bei gemeinsamer Adsorption der entgegengesetzt geladenen Ionen aus den Lösungen nicht allzu kleiner Konzentrationen ins Auge fassen, können wir die elektrische Doppelschicht als Zusammentreffen der Ionen unter Bildung von mehr oder weniger deformierten und in bezug auf das Adsorbens in bestimmter Weise orientierten Moleküle betrachten, wie es in Kristallgittern der Fall ist. Es ist klar, dass bei einem solchen Adsorptionsschema die äquivalenten Ausgangskonzentrationen beider Ionen in der Lösung nach der Adsorption ebenfalls um äquivalente Grössen abnehmen müssen.

Bei der Adsorption von undissoziierten Stoffen muss das elektrische Feld des Adsorbens eine Verschiebung der positiven und negativen Ladungen innerhalb der neutralen Moleküle bewirken. Das äussere Feld eines solchen elektrischen Systems wird um so grösser sein, je mehr die positiven und negativen Ladungen voneinander entfernt werden, d. h. es wird von der Grösse des elektrischen Momentes eines solchen Systems — im einfachsten Falle Dipols — abhängen. Die Wechselwirkung zwischen dem Felde des Adsorbens und dem Felde der polarisierten Moleküle führt nun zur Verdichtung der Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens, d. h. zum Adsorptionsprozesse[1]). Im Falle von schwachen Elektrolyten befinden sich neben den Ionen auch undissoziierte Moleküle in der Lösung. Theoretisch lässt sich in diesem Falle sowohl eine Ionenadsorption als auch eine molekulare Adsorption annehmen. Im allgemeinen Falle einer solchen gemischten Adsorption für schwache Elektrolyte führt die Erscheinung zur Bildung undissoziierter Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens, so dass man in diesem Falle die Adsorption als eine ausgesprochene molekulare Erscheinung betrachten muss. Der Unterschied im Adsorptionsmechanis-

[1]) B. Iliin, Zeitschr. f. Physik **38**, 438 (1925).

mus für starke Elektrolyte bzw. für Nichtelektrolyte muss sich gewiss in dem Verlauf der Adsorptionsisotherme äussern, d. h. der Kurve, welche die Verteilung des Stoffes zwischen flüssiger und fester Phase charakterisieren.

In der vorliegenden Arbeit stellen wir uns die Aufgabe, die Adsorption der Elektrolyte bzw. der Nichtelektrolyte in verdünnten wässerigen Lösungen zu untersuchen und den Einfluss der Natur des adsorbierten Stoffes auf die Form der Adsorptionsisotherme zu erforschen. Da es nicht möglich ist, die Menge des adsorbierten Stoffes in der festen Phase unmittelbar zu bestimmen, so bestimmten wir, wie üblich, die Konzentrationsabnahme in der flüssigen Phase nach dem Adsorptionsversuch. Die Adsorption des Lösungsmittels selbst, die von der Konzentration der Stoffe in der flüssigen Phase abhängt, beeinflusst seinerseits die Endkonzentration der Lösung, und es entstehen daher äusserst komplizierte Verhältnisse. In verdünnten Lösungen kann man jedoch eine konstante Adsorption des Lösungsmittels annehmen, welche die Versuchsergebnisse auch mit verschiedenen Stoffen gleichmässig beeinflusst und auf die relativen Resultate der Adsorptionsversuche keinen merklichen Einfluss ausübt.

Experimenteller Teil.

Untersuchungsmethoden.

Als Adsorbens wurde für die Versuche aktivierte Kohle benutzt, die durch spezielle Bearbeitung von Holzkohle erhalten wurde, wobei aus der Kohle Harzbestandteile durch überhitzten Dampf bei hoher Temperatur entfernt wurden. Die Kohle wurde zerkleinert, durch ein Sieb von 1 mm Maschendurchmesser gesiebt und mit chemisch reiner Salzsäure (1:1) im Laufe von 24 Stunden bearbeitet. Nach Absaugen der Säure wurde die Kohle 4 Tage lang durch Dekantieren in einem grossen Gefäss und darauf während einiger Wochen auf dem Büchnerschen Trichter bis zum völligen Verschwinden der Reaktion auf Cl' gespült. Nach längerem Absaugen wurde die Kohle $2^1/_2$ Wochen im Trockenschrank bei 80° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Wir haben das Glühen der Kohle vermieden, weil dabei ein Teil der Kohle verbrennt, wodurch die Eigenschaften derselben geändert, nämlich die Aschenbestandteile für den adsorbierten Stoff wieder zugänglich werden. In einigen Fällen, wenn schwach adsorbierbare Salze KCl, KJ, $KClO_3$ untersucht wurden, wurde während einiger Stunden eine nachträgliche

Aktivierung der Kohle mittels Durchglühen der normalen Kohle im Vakuum bei 450 bis 500° vorgenommen. Die gewonnene Kohle unterscheidet sich nach ihren Adsorptionseigenschaften wenig von den Kohlensorten, die in den Arbeiten von Schilow und Lepin[1]) und Schilow und Nekrassow[2]) in ähnlicher Weise, jedoch mittels Glühen anstatt Trocknens erhalten wurden.

Tabelle 1 gibt die Resultate der Adsorption von *HCl* aus $^1/_{40}$ norm. Lösung an.

Tabelle 1.

Sorten von Kohle	Adsorption in % der Anfangskonzentration
1. Kohle von Schilow und Lepin. Mittel aus 5 Sorten . .	34·9
2. Kohle von Schilow und Nekrassow. Mittel aus 2 Sorten .	36·7
3. In dieser Arbeit untersuchte Kohle	30·0

Die Untersuchungsmethode war sehr einfach. 2 g abgewogener Kohle wurden in ein Probierglas mit Glasstöpsel von ungefähr 40 cm³ Inhalt gebracht und 25 cm³ Lösung des zu untersuchenden Stoffes hinzugefügt. Während 20 Minuten wurde der Inhalt des Probierglases durch automatisches Drehen geschüttelt, dann zentrifugiert und darauf sofort eine Probe zur Analyse entnommen. Die Versuchsergebnisse werden in Kubikzentimeter $^1/_{50}$ norm. Lösung des Elektrolyts (oder $^1/_{50}$ mol. eines Nichtelektrolyts) pro 25 cm³ der Versuchslösung ausgedrückt. C_0 bedeutet die Anfangskonzentration des Stoffes in der Lösung vor dem Adsorptionsversuch, auf 25 cm³ bezogen; C dasselbe nach dem Versuch; $C_0 - C = C_n$ die Menge des von der Kohle adsorbiertes Stoffes. Die speziellen Versuche von Freundlich[3]) und von Schilow und Lepin[4]) haben gezeigt, dass das umkehrbare Adsorptionsgleichgewicht sich sehr schnell, im Laufe weniger Minuten, einstellt. Im weiteren Verlauf der Adsorption findet nur ein langsames, dauerndes Eindringen des Stoffes in das Adsorbens statt. Man braucht daher die Versuche höchstens 20 Minnten lang dauern zu lassen, weil während dieser Zeit das erste Stadium des umkehrbaren Adsorptionsprozesses vollkommen abgelaufen ist. Die Versuche wurden ohne Anwendung eines Thermostaten bei Zimmertemperatur, die während der Versuche zwischen

[1]) Loc. cit.
[2]) Ber. d. Wissensch.-Chem. Institus **1**, 53, Moskau 1925.
[3]) Loc. cit.
[4]) Kapillarchemie, S. 229, 3. Aufl.

17·5 bis 20° schwankte, vorgenommen, was wegen kleiner Temperaturkoeffizienten der Adsorptionserscheinungen nicht merklich das erhaltene Zahlenmaterial beeinflussen konnte. Das zu den Versuchen benutzte Wasser wurde aus gewöhnlichem destillierten Wasser durch spezielle Destillation in kohlensäurefreier Atmosphäre erhalten, seine spezifische Leitfähigkeit war $1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$. Als Reagenzien wurden ausschliesslich Präparate von Kahlbaum und Merck pro Analyse benutzt.

I. Adsorption starker Elektrolyte.

Als Beispiele wurde die Adsorption von *HCl*, *HBr*, *HJ*, HNO_3, $HClO_3$, HPO_3, HJO_3, *KCl*, *KJ*, KJO_3, *KOH* bei Anfangskonzentrationen von durchschnittlich 0·003 bis 0·02 norm. untersucht.

Die Tabellen 2 bis 11 zeigen die Versuchsergebnisse der Adsorption. C_0' ist die anfängliche äquivalente Konzentration der Elektrolytlösung vor dem Versuch, C_0 die Elektrolytmenge vor dem Versuch, C nach dem Versuch pro 25 cm³ Lösung in Kubikzentimeter $^1/_{50}$ norm. Lösung ausgedrückt. $C_n = C_0 - C$ die Menge des in denselben Einheiten ausgedrückten adsorbierten Elektrolyts. Sämtliche Versuche wurden zwei- bis dreimal wiederholt, die angeführten Zahlenwerte sind daher die mittleren von zwei bis drei Messungen. Die Übereinstimmung der parallelen Versuche liess nichts zu wünschen übrig.

Tabelle 2.
Adsorption von *HCl*.

C_0'	C_0	C	C_n
0·0052	6·28	1·71	4·57
0·0082	10·25	4·15	6·10
0·011	13·82	6·81	7·01
0·0155	19·40	11·37	8·03
0·020	25·04	16·27	8·77
0·025	31·40	22·00	9·40
0·0308	38·50	28·50	10·00

Tabelle 3.
Adsorption von *HBr*.

C_0'	C_0	C	C_n
0·005	6·22	1·31	4·91
0·010	12·57	4·35	8·22
0·015	18·80	8·96	9·84
0·020	24·95	13·60	11·30
0·030	37·55	24·26	13·29

Tabelle 4.
Adsorption von HNO_3.

C_0'	C_0	C	C_n
0·005	6·20	1·08	5·12
0·010	12·55	3·64	8·91
0·015	18·86	7·72	11·14
0·02	25·13	12·06	13·07
0·04	50·02	32·84	17·18

Tabelle 5.
Adsorption von $HClO_3$.

C_0'	C_0	C	C_n
0·005	6·18	1·17	5·01
0·0077	9·65	2·46	7·19
0·0106	13·23	4·12	9·11
0·0144	18·00	6·75	11·25
0·019	23·90	10·80	13·10

Tabelle 6.
Adsorption von HPO_3.

C_0'	C_0	C	C_n
0·0054	6·73	1·32	5·41
0·0088	11·02	2·98	8·04
0·0127	15·90	5·40	10·50
0·022	27·60	13·45	14·15

Tabelle 7.
Adsorption von HJO_3.

C_0'	C_0	C	C_n
0·0051	6·35	0·88	5·47
0·010	12·75	1·67	10·08
0·015	18·80	3·20	15·60
0·020	25·08	5·32	19·76
0·030	37·80	11·95	25·85

Tabelle 8.
Adsorption von KCl.

C_0'	C_0	C	C_n
0·0021	2·66	1·90	0·76
0·0034	4·25	3·20	1·05
0·007	8·80	6·45	1·35
0·0082	10·27	8·87	1·40

Tabelle 9.
Adsorption von KJ.

C_0'	C_0	C	C_n
0·0034	4·16	2·12	2·04
0·0055	6·90	4·00	2·90
0·0087	10·72	7·10	3·62
0·0127	15·95	11·62	4·33

Tabelle 10.
Adsorption von KJO_3.

C_0'	C_0	C	C_n
0·0027	3·30	1·18	2·12
0·0065	8·14	4·76	3·38
0·0102	12·85	8·90	3·95
0·0155	19·30	14·70	4·60

Tabelle 11.
Adsorption von KOH.

C_0'	C_0	C	C_n
0·0048	6·06	1·02	5·04
0·0097	12·05	2·40	9·65
0·0144	18·10	5·63	12·47
0·0191	23·95	9·25	14·70

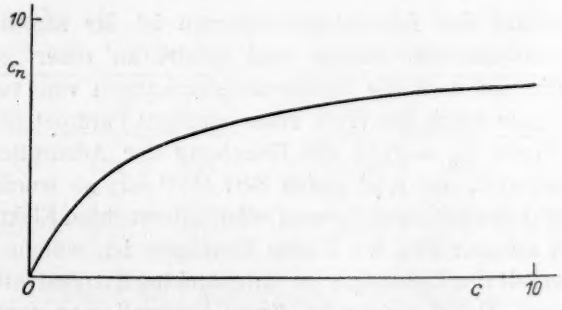


Fig. 1.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme, d. h. der Kurve, welche die Abhängigkeit zwischen der Menge des adsorbierten Elektrolyts C_n und der in der flüssigen Phase C zurückgebliebenen Menge ausdrückt, ist für starke Elektrolyte äusserst typisch.

Auf der Fig. 1 ist die Adsorptionsisotherme für *HCl* angegeben, wobei auf der Abszissenachse C, auf der Ordinatenachse C_n aufgetragen sind.

Die Isotherme ist bei sehr verdünnten Lösungen gegen die Abszissenachse stark konvex. Bei kleinen Konzentrationen, nämlich etwa 0·003 norm. in der flüssigen Phase, findet eine sehr starke Adsorption statt; im weiteren Verlaufe der Erscheinung weist die adsorbierte Schicht der beiden Ionen eine starke „abschirmende Wirkung" auf, so dass die Adsorption mit zunehmender Konzentration der Lösung nur sehr langsam wachsen kann. Die gewöhnliche Gleichung der Adsorptionsisotherme $C_n = KC^{\frac{1}{P}}$ in dem untersuchten Konzentrationsintervall erscheint vollkommen richtig.

Tabelle 12 gibt zum Vergleich die gefundenen und berechneten C_n-Werte für Salzsäure an, bei den Werten der Konstanten K und $\frac{1}{P}$ in der Gleichung der Adsorptionsisotherme gleich 3·870 bzw. 0·310.

Tabelle 12. Isotherme von *HCl*.

C	Beobachtet	Berechnet
1·71	4·57	4·57
2·99	5·44	5·43
4·15	6·10	6·02
6·81	7·01	7·01
11·37	8·02	8·22

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme ist für sämtliche starken Elektrolyte vollkommen analog und gehört zu einer gemeinsamen Kurvenfamilie, so dass die Isothermengleichungen von verschiedenen Elektrolyten nur durch den Wert eines einzigen Parameters sich unterscheiden. Wenn $C_n = f_1(c)$ die Gleichung der Adsorptionsisotherme von *HCl* bedeutet, wo $f_1(c)$ gleich $3{\cdot}87\ C^{0{\cdot}31}$ ist, so werden die Gleichungen der Adsorptionsisothermen aller untersuchten Elektrolyte durch $C_n = Kf_1(c)$ ausgedrückt, wo K eine Konstante ist, welche die relative Adsorbierbarkeit des Elektrolyts im untersuchten Konzentrationsintervall charakterisiert. Dabei entspricht dieses Intervall sehr verdünnten Lösungen, bei welchen sogar für schwach adsorbierbare Stoffe die Erscheinung sehr weit von der Adsorptionsgrenze liegt.

Tabelle 13 gibt die K-Werte für verschiedene Elektrolyte, welche die Verhältnisse zwischen den Mengen der adsorbierten Elektrolyte C_n und den Mengen des adsorbierten *HCl* für gleiche äquivalente Kon-

zentrationen C in der flüssigen Phase darstellen. Die Werte C_n für $C = 2{\cdot}3 \ldots 10$ sind graphisch aus der Adsorptionsisotherme der entsprechenden Elektrolyte berechnet worden.

Tabelle 13. Relative Adsorbierbarkeit von starken Elektrolyten.

C	KCl	KJ	KJO_3	HCl	HBr	HNO_3	$HClO_3$	HPO_3	KOH	HJ	HJO_3
2	0·17	0·46	0·55	1	1·28	1·47	1·5	1·5	1·81	2·4	—
3	0·18	0·46	0·55	1	1·29	1·50	1·4	1·5	1·89	2·5	—
4	0·19	0·49	0·54	1	1·30	1·53	1·4	1·6	1·90	2·6	2·9
5	0·19	0·49	0·54	1	1·31	1·52	1·5	1·6	1·88	2·6	2·9
6	0·19	0·50	0·54	1	1·30	1·52	1·5	1·6	1·87	2·7	3·0
7	0·19	0·50	0·54	1	1·29	1·52	1·6	1·6	1·87	2·8	3·0
8	0·19	0·50	0·54	1	1·30	1·54	1·6	1·6	1·91	—	3·0
9	0·19	0·51	0·54	1	1·31	1·56	1·6	1·6	1·91	—	3·1
10	0·19	0·50	0·54	1	1·32	1·59	1·6	1·6	1·93	—	3·1

Da die Grössen K als Verhältnisse von je zwei unabhängigen Versuchsdaten mit zufälligen Fehlern versehen sind, so kann die Konstanz dieser Werte für alle untersuchten Elektrolyte als befriedigend angesehen werden.

II. Adsorption von Nichtelektrolyten.

Als Beispiele für Nichtelektrolyte wurde die Adsorption von Glukose, Blausäure und arseniger Säure untersucht. Blausäure und arsenige sind bekanntlich äusserst schwach dissoziiert, wofür die Unmöglichkeit einer acidimetrischen Bestimmung dieser Säuren spricht, so dass man diese Säuren praktisch als Nichtelektrolyte betrachten kann.

Tabelle 14 bis 16 zeigen die Ergebnisse der Adsorptionsversuche.

Tabelle 14.
Adsorption von Glukose.

C'_0	C_0	C	C_n
0·0035	4·33	2·01	2·32
0·007	8·72	4·40	4·32
0·0098	12·20	6·50	5·70
0·0146	18·30	10·30	8·00
0·0195	24·4	14·7	9·70

Tabelle 15.
Adsorption von HCN.

C'_0	C_0	C	C_n
0·0046	5·82	2·90	2·92
0·0071	8·87	4·54	4·33
0·0112	14·03	7·72	6·31
0·0158	19·77	11·24	8·53

Tabelle 16. Adsorption von H_3AsO_3.

C'_0	C_0	C	C_n
0·0033	4·16	2·54	1·62
0·0054	6·70	4·58	2·12
0·008	10·02	7·19	2·83
0·011	14·40	10·64	3·76

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme von Nichtelektrolyten ist ebenfalls typisch. Fig. 2 gibt die Adsorptionsisotherme für die Glukose an. Die Adsorptionsisotherme der Glukose zeigt eine zur Abszissenachse schwach konvexe Kurve; die Adsorption wächst fast gleichmässig mit der Konzentrationszunahme in der flüssigen Phase. Wenn wir die Isothermengleichung der Glukose mit $C_n = \varphi_1(C)$ bezeichnen, so lassen sich die Isothermgleichungen für die anderen untersuchten Nichtelektrolyte durch $C_n = K_1 \varphi_1(C)$ ausdrücken, wo die Konstante K_1 die relative Adsorption des Stoffes im untersuchten Konzentrationsintervall charakterisiert.

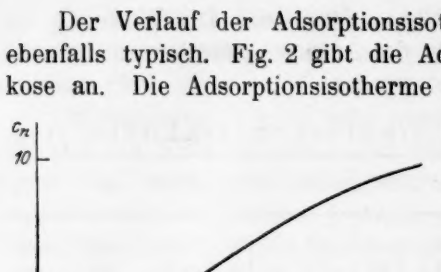


Fig 2.

Tabelle 17 zeigt die K-Werte für die untersuchten Nichtelektrolyte, die in derselben Weise wie oben für die starken Elektrolyte berechnet wurden.

Tabelle 17 Relative Adsorbierbarkeit von Nichtelektrolyten.

C	$C_6H_{12}O_6$	HCN	H_3AsO_3
2	1	0·91	—
3	1	0·92	0·52
4	1	0·94	0·49
5	1	0·98	0·47
6	1	0·99	0·46
7	1	0·98	0·46
8	1	0·98	0·45
9	1	0·99	0·45
10	1	0·99	0·45

III. Adsorption schwacher Elektrolyte.

Als Beispiele wurde die Adsorption von Ameisen-, Essig- und Milchsäure untersucht. In verdünnten Lösungen dieser Säuren befinden sich neben undissoziierten Molekülen freie Ionen jedoch in verhältnismässig geringer Anzahl gegenüber der Zahl der undissoziierten Moleküle. So ändert sich für das untersuchte Konzentrationsintervall der Essigsäure von 0·001 norm. bis 0·01 norm. ihr Dissoziationsgrad, nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz für 25° berechnet, im Bereich von 0·125 bis 0·041. Theoretisch hätte man eine gemeinsame

Adsorption der Ionen und undissoziierten Moleküle erwarten können. Da aber die Ionen sich an der Oberfläche des Adsorbenten, wo eine erhöhte Konzentration herrscht, zu undissoziierten Molekülen verbinden, so erhält man schliesslich an seiner Oberfläche eine ähnliche Schicht wie bei Nichtelektrolyten, und es wird experimentell die den Nichtelektrolyten eigentümliche Form der Adsorptionsisotherme beobachtet.

Die Tabellen 18 bis 20 geben die Ergebnisse der Adsorptionsversuche an; in der Tabelle 21 wird die Adsorption der Säuren mit der Adsorption der Glukose bei gleichem C miteinander verglichen. Die Konstanz der K_1-Werte der Tabelle 21 beweist die Ähnlichkeit, der Verlauf der Adsorptionsisothermen von schwachen Elektrolyten und von Nichtelektrolyten und bestätigt die Ansicht, dass die Adsorption schwacher Elektrolyte in Form von undissoziierten Molekülen verläuft.

Tabelle 18.
Adsorption von *H . COOH.*

C'_0	C_0	C	C_n
0·0054	6·77	2·00	4·77
0·0087	10·88	3·55	7·33
0·0121	15·12	5·36	9·76
0·0162	20·22	7·60	12·62
0·022	27·03	10·86	16·17

Tabelle 19.
Adsorption von CH_3COOH.

C'_0	C_0	C	C_n
0·0051	6·34	1·17	5·17
0·008	10·00	1·80	8·20
0·011	13·82	2·50	11·32
0·015	18·60	3·61	15·00
0·020	24·86	5·18	19·68
0·030	37·55	9·05	28·50
0·050	62·25	18·72	43·53

Tabelle 20. Adsorption von $CH_3 . CHOH . COOH$.

C'_0	C_0	C	C_n
0·005	6·22	1·45	4·77
0·010	12·37	2·74	9·63
0·015	18·67	4·57	14·10
0·025	30·84	8·87	21·97
0·035	43·85	14·38	29·47

Tabelle 21. Relative Adsorbierbarkeit von schwachen Elektrolyten.

C	$C_6H_{12}O_6$	$HC \cdot OOH$	CH_3COOH	$CH_3-CHOH-COOH$
2	1	2·02	3·98	1·47
3	1	2·00	4·00	1·55
4	1	2·00	4·02	1·57
5	1	1·96	4·00	1·60
6	1	1·98	3·95	1·57
7	1	1·98	3·90	1·57
8	1	1·96	3·90	1·58
9	1	1·96	3·90	1·55
10	1	2·00	3·90	1·57

IV. Adsorption mehrwertiger Elektrolyte.

Die Untersuchung der Adsorption mehrwertiger Elektrolyte bietet infolge verschiedener, für eine und dieselbe Molekel eigentümlicher Dissoziation ein gewisses Interesse. Als Beispiel wurde die Adsorp-

tion von H_2SO_4, H_2SeO_4 und H_3PO_4 untersucht. Die beiden ersten Säuren sind in schwachen Lösungen praktisch vollständig dissoziiert; Phosphorsäure ist unter Bildung eines einzigen H-Ions aus jedem Molekel stark dissoziiert; die weitere Dissoziation ist sehr gering, wodurch sich das Verhalten der Phosphorsäure als einwertiger zu einigen Indikatoren, z. B. Methylorange, erklärt. Demnach kann man die schwachen Lösungen von H_2SO_4, H_2SeO_4 und angenähert H_3PO_4 als Lösungen starker Elektrolyte betrachten, und tatsächlich gehören die experimentell erhaltenen Adsorptionsisothermen zu der den starken Elektrolyten eigentümlichen Kurvenfamilie.

Die Tabellen 22 bis 24 geben die betreffenden Versuchsergebnisse an, die Tabelle 25 gibt eine Vergleichung der Adsorption der genannten Säuren mit derjenigen von Salzsäure.

Tabelle 22.
Adsorption von H_2SO_4.

C'_0	C_0	C	C_n
0·0051	6·39	1·80	4·59
0·0082	10·25	3·96	6·29
0·011	14·11	6·72	7·38
0·0155	19·40	10·70	8·70
0·0206	25·75	15·85	9·90
0·0309	38·60	23·50	10·10

Tabelle 23.
Adsorption von H_2SeO_4.

C'_0	C_0	C	C_n
0·0051	6·43	1·50	4·93
0·0102	12·78	5·54	7·24
0·0156	19·48	10·34	9·14

Tabelle 24.
Adsorption von $H(H_2PO_4)$.

C'_0	C_0	C	C_n
0·0027	3·33	1·05	2·28
0·0037	4·65	1·75	2·90
0·0050	6·20	2·70	3·50
0·0067	8·32	4·22	4·12
0·011	13·70	8·57	5·13
0·0167	20·60	14·40	6·20

Tabelle 25. Relative Adsorbierbarkeit von Säuren.

C	HCl	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_3PO_4
2	1	1·01	1·16	0·64
3	1	1·03	1·13	0·66
4	1	1·05	1·13	0·66
5	1	1·04	1·12	0·65
6	1	1·04	1·11	0·67
7	1	1·04	1·12	0·67
8	1	1·06	1·14	0·68
9	1	1·07	1·16	0·69
10	1	1·07	1·17	0·69

V. Gemischte Ionen- und Molekeladsorption.

Den Fall einer gemischten Adsorption von Ionen und Molekülen kann man bei gleichzeitiger Adsorption eines starken und eines schwachen Elektrolyts beobachten. So wird aus einer verdünnten Lösung von Salz- und Essigsäure die Salzsäure nach dem Schema der starken Elektrolyte, die Essigsäure aber nach dem Schema der Nicht-

elektrolyte adsorbiert. Dieses System bietet wegen der Unabhängigkeit der Adsorption beider Säuren voneinander ein besonderes Interesse, wie es Schilow und Lepin[1]) nachgewiesen haben. Demnach kann man in diesem Falle eine eigentümliche, von den oben genannten Typen verschiedene Form der Adsorptionsisotherme erwarten.

Zu den betreffenden Versuchen wurden zwei Lösungen von 0·1 norm. H-Konzentration genommen, die erstens 50% HCl und 50% CH_3COOH und zweitens 75% HCl und 25% CH_3COOH enthielten. Durch Verdünnung dieser Anfangslösungen wurden Lösungen verschiedener H-Konzentrationen erhalten.

Die Tabellen 26 und 27 geben die Versuchsergebnisse an. Die Die erhaltenen Adsorptionsisothermen sind in der Fig. 3 aufgetragen und dabei zum Vergleich die Isothermen reiner HCl und CH_3COOH angegeben.

Tabelle 26.

Adsorption eines Gemisches von HCl 50% + CH_3COOH 50%.

C'_0	C_0	C	C_n
0·005	6·13	1·27	4·86
0·010	12·52	3·02	9·50
0·015	18·61	5·33	13·28
0·020	24·77	8·00	16·77
0·030	37·02	13·97	23·05

Tabelle 27.

Adsorption eines Gemisches von HCl 75% + CH_3COOH 25%.

C'_0	C_0	C	C_n
0·005	6·29	1·74	4·55
0·008	9·92	3·15	6·77
0·011	14·72	5·66	9·06
0·015	18·50	7·87	10·63
0·020	24·53	11·45	13·08

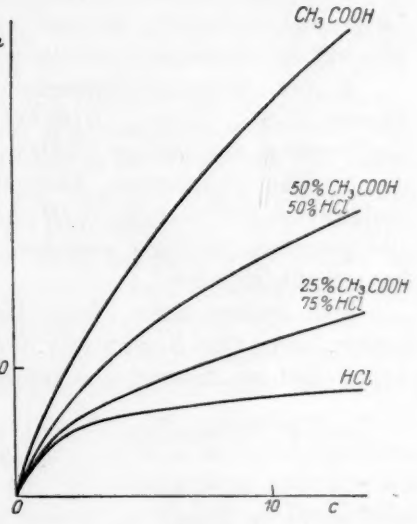


Fig. 3.

Ein Vergleich der Isothermen auf der Fig. 3 zeigt deutlich den allmählichen Übergang des einen Isothermentypus zum anderen, wobei die Änderung des Verhältnisses zwischen den adsorbierten Mengen von Ionen und Molekülen massgebend ist.

[1]) Loc. cit.

Zusammenfassung.

1. Die Adsorptionsisothermen sämtlicher untersuchten starken Elektrolyte (HCl, HBr, HJ, HNO_3, $HClO_3$, HPO_3, HJO_3, KCl, KJ, KJO_3) im Bereich von sehr kleinen Konzentrationen (0·001 bis 0·003 norm.), wo die Adsorption sehr weit von der Adsorptionsgrenze liegt, zeigen stark gegen die Abszissenachse konvexen Verlauf und bilden eine gemeinsame Kurvenfamilie, deren Glieder durch einen einzigen Parameter bestimmt werden.

2. Die Adsorptionsisothermen der untersuchten Nichtelektrolyte (Glukose, Blausäure, arsenige Säure) sind gegen die Abszissenachse schwach gekrümmt und weisen einen regelmässigen Zuwachs der Adsorption mit zunehmender Konzentration auf. Die Isothermen bilden wiederum eine Familie von analogen Kurven, die sich jedenfalls sehr deutlich von den Kurven für starke Elektrolyte unterscheiden.

3. Die Adsorptionsisothermen von schwachen Elektrolyten (Ameisen-, Essig- und Milchsäure) gehören zu der Familie der Nichtelektrolyte, was auf die molekulare Adsorption dieser Stoffe hinweist.

4. Die Adsorptionsisothermen der untersuchten mehrbasischen Säuren [H_2SO_4, H_2SeO_4, $H(H_2PO_4)$] besitzen einen allgemeinen Verlauf, welcher den starken Elektrolyten eigen ist.

5. Eine gemeinsame Adsorption vom starken und schwachen Elektrolyten ($HCl + CH_3COOH$) hat Isothermen geliefert, welche eine Übergangsform besitzen zwischen derjenigen der starken Elektrolyte bzw. Nichtelektrolyte.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer, Herrn Prof. N. Schilow, für das freundliche Interesse an meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Wissensch.-Chem. Institut, Technische Hochschule, Korowij Brod 10.
April 1926.

Über die Löslichkeit in binären Flüssigkeitsgemischen.

Von

Theo Disselkamp.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 26.)

Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat Gerhard C. Schmidt[1]) nachgewiesen, dass die Dolezaleksche Theorie der binären Gemische den Tatsachen nicht entspricht, dass aber dennoch ihr ein richtiger Kern zugrunde liegen muss. Denn die Versuche machen es wahrscheinlich, dass in den Fällen, wo der Dampfdruck der binären Gemische grösser ist als der nach der Mischungsregel berechnete, Dissoziation von Polymolekülen vorliegt, und in den Fällen, wo der Dampfdruck kleiner ist, eine Verbindung sich zwischen beiden Komponenten bildet. Dies ist aber bekanntlich die Grundannahme von Dolezalek.

Dolezalek und seine Schüler haben bei einigen Gemischen aus der anomalen Dampfdichte die Dissoziation bzw. Verbindungsbildung zu bestätigen versucht. Sehr beweiskräftig sind diese Versuche aber nicht, denn da die Dampfdichte in der Nähe des Kondensationspunktes stets anomal ist, selbst bei solchen Stoffen, die nach Dolezalek im flüssigen Zustande und daher erst recht im gasförmigen monomolekular sind, so ist die anomale Dichte kein scharfes Kennzeichen, um monomolekulare Flüssigkeiten von bimolekularen zu unterscheiden und erst recht, um einen sicheren Schluss zu ziehen, ob Dissoziation oder Verbindungsbildung beim Mischen eintritt. Ich habe, um die Richtigkeit der Grundannahme von Dolezalek zu prüfen, einen anderen Weg eingeschlagen, nämlich die Löslichkeit in binären Gemischen untersucht. Wie im einzelnen der Lösungsvorgang z. B. eines festen Körpers in einer Flüssigkeit ist, wissen wir nicht; aber jedenfalls muss das Lösungsmittel die Moleküle des zu lösenden Körpers aus dem Kristallgitter herausziehen. Es muss somit das Lösungsmittel gewisse

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 221 (1926).

aktive Moleküle besitzen, die vermöge ihrer Partialvalenzen auf den zu lösenden Körper wirken. Wir können weiter mit Sicherheit schliessen, dass, wenn sich in einem binären Gemisch eine Verbindung zwischen den beiden Komponenten bildet, hauptsächlich oder sogar wohl allein die aktiven Moleküle für die Bildung der Verbindung in Betracht kommen, d. h. wenn sich zwischen den Komponenten eine Verbindung bildet, nimmt die Anzahl der aktiven Moleküle ab und infolgedessen auch die Löslichkeit. Da nach Dolezalek in diesem Falle auch der Dampfdruck kleiner wird, so muss bei gleicher Temperatur die Löslichkeitsänderung der Dampfdruckänderung proportional sein. Tritt dagegen beim Mischen der beiden Lösungsmittel eine Dissoziation ein, so nimmt die Zahl der aktiven Moleküle zu; damit steigt die Löslichkeit und nach Dolezalek auch der Dampfdruck. Falls die Dolezalek'sche Theorie einen richtigen Kern hat, ist somit stets Parallelismus zwischen Löslichkeits- und Dampfdruckänderung zu erwarten.

Einen Zusammenhang zwischen Dampfdruck- und Löslichkeitsänderung haben schon Skirrow[1]) und Christoff[2]) gesucht; sie kamen aber beide zu dem Ergebnis, dass ein solcher nicht besteht, dass vielmehr die Oberflächenspannung massgebend sei, insofern die Löslichkeit ein Maximum zeigt, wenn die Oberflächenspannung ein Minimum hat. Der erstere hat die Löslichkeit von *CO* in binären organischen Gemischen, der zweite die Absorption von CO_2 in wässerigen Salzlösungen und binären organischen und anorganischen Gemischen untersucht. Gegen den von diesen Forschern gezogenen Schluss, dass kein Zusammenhang zwischen Dampfdruck- und Löslichkeitsänderung bestehe, lässt sich aber folgender gewichtiger Einwand erheben: Skirrow findet z. B., dass die Löslichkeitskurven von *CO* in Aceton—Chloroform und in Aceton—Schwefelkohlenstoff den Dampfdruckkurven ungefähr parallel laufen, wie man nach der Dolezalekschen Theorie erwarten sollte; bei den Gemischen Benzol—Äthylalkohol und Chloroform—Methylalkohol tritt dagegen kein Parallelismus auf. Die Stoffe der ersten beiden Gemische sind nach Dolezalek monomolekular; die Alkohole sind dagegen assoziiert, und beim Mischen kann Dissoziation und zu gleicher Zeit Verbindungsbildung stattfinden. Ist dies der Fall, dann sind die Verhältnisse aber so kompliziert, dass man nicht übersehen kann, wie sich die Zahl der aktiven Moleküle ändert. Diese beiden Gemische dürfen daher zur Prüfung der Theorie nicht herangezogen werden. Christoff hat Salzlösungen, Lösungen von H_2SO_4

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 139 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 321 (1905).

– H_2O und Essigsäure mit CCl_4 untersucht; alle diese Lösungen kommen zur Prüfung der vorliegenden Frage ebenfalls nicht in Betracht, da diese Lösungen je nach der Konzentration verschieden stark dissoziiert sind; ausserdem kommt noch Assoziation in Frage, wodurch die Verhältnisse noch unübersehbarer werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. **Gerhard C. Schmidt** unternommen, um zu prüfen, ob ein Parallelismus zwischen Löslichkeitsänderung und Dampfdruckänderung besteht. Im Gegensatz zu den erwähnten Forschern habe ich hauptsächlich Flüssigkeiten gewählt, die nach **Dolezalek** monomolekular sind, bei denen sich also die Verhältnisse leicht überblicken lassen. Ferner habe ich nicht die Löslichkeit von Gasen untersucht, da man wegen ihrer geringen Löslichkeit bei hohen Temperaturen nur mit niedrigen Temperaturen arbeiten kann. Hat die obere Gesetzmässigkeit allgemeine Geltung, so muss sie auch für feste Körper gelten, wenn letztere in allen Lösungsmitteln dasselbe Molekulargewicht besitzen und nur so wenig löslich sind, dass die Zusammensetzung des Lösungsmittels nicht wesentlich durch die Gegenwart des gelösten Stoffes geändert wird. Diesen beiden Bedingungen genügt das Anthracen, das in allen Lösungsmitteln normales Molekulargewicht zeigt und das selbst bei hohen Temperaturen von allen Flüssigkeiten nur in geringem Masse gelöst wird.

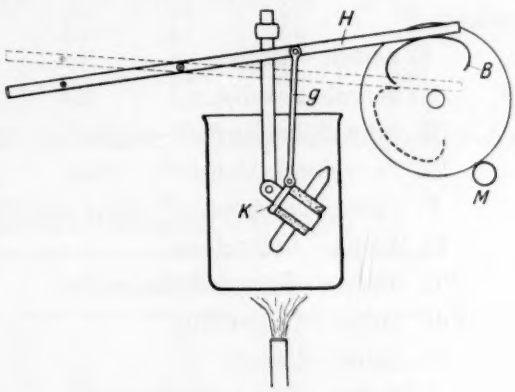


Fig. 1.

Methode und Substanzen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit diente die synthetische Methode nach **Alexejew**[1]. Wegen der Einzelheiten verweise ich auf die Arbeit von **Pleuger**[2]. Nur die Schüttelvorrichtung wurde, um eine bessere Durchmischung zu erzielen, in folgender Weise geändert. Auf der

[1] Vgl. V. **Rothmund**, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung 1907.
[2] Physik. Zeitschr. **26**, 167 (1925).

Motorwelle M (Fig. 1), die mit einem Stückchen Gummischlauch bezogen ist, rollt eine Scheibe von 20 cm Durchmesser. Auf ihr ist nahe am Rande ein 10 mm breiter Blechstreifen B senkrecht befestigt. Durch diesen Streifen wird ein Hebel H in ungleichförmige Auf- und Abwärtsbewegung versetzt. Vermittels des Gestänges G werden die an dem Hebel K durch einen Ring und Korken befestigten Röhrchen hin- und hergekippt. Weil die Hebel in ihren Endstellungen stets ein wenig verweilen, wird selbst in engen Röhrchen und bei grosser Konzentration der Inhalt gut geschüttelt.

Die benutzten Präparate — als vollkommen rein von Merck und von Kahlbaum bezogen — wurden entwässert und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Untersucht wurde die Löslichkeit des Anthracens in folgenden Gemischen:

I. Aceton—Alkohol,
II. Benzol—Alkohol,
III. Schwefelkohlenstoff—Alkohol,
IV. Tetrachlorkohlenstoff—Toluol,
V. Tetrachlorkohlenstoff—Schwefelkohlenstoff,
VI. Aceton—Chloroform,
VII. Aceton—Schwefelkohlenstoff,
VIII. Toluol—Chloroform,
IX. Toluol—Benzol,
X. Toluol—Schwefelkohlenstoff,
XI. Benzol—Chloroform,
XII. Benzol—Schwefelkohlenstoff.

Beobachtungen.

Um Platz zu sparen, teile ich die einzelnen Beobachtungen nicht mit, sondern gebe nur die Isothermen an. In den nachfolgenden Tabellen steht unter A der Gewichtsprozentgehalt der Lösung an der jeweils zuerst genannten Komponente in dem reinen Gemisch, d. h. ohne den gelösten Körper; die anderen Reihen enthalten unter den entsprechenden Lösungstemperaturen die Gramm des gelösten Anthracens in 100 g der Gesamtlösung.

Die Isothermen verlaufen bei 50° nach unten konvex, sonst zeigen sie einen Wendepunkt, der bei 85° besonders ausgeprägt ist; bei 100° ist die Isotherme fast gerade.

I. Aceton—Alkohol.

A	50°	70°	85°	100°
100	2·3	3·7	6·0	10·0
75	1·6	3·2	5·5	8·1
50	1·25	2·4	4·0	6·2
25	0·75	1·4	2·4	4·05
Alkohol	0·4	0·7	1·4	3·45

II. Benzol—Alkohol.

A	45°	60°	75°	90°	105°
100	3·1	4·7	7·6	12·1	16·0
87·5	2·4	4·3	6·9	10·8	14·6
75	1·8	2·4	5·8	9·3	8·2
50	1·2	2·1	3·5	5·8	8·2
25	0·55	1·2	1·9	3·2	4·3
12·5	0·3	0·8	1·4	2·3	3·4
0	0·23	0·55	1·05	1·68	2·5

Die Isotherme bei 45° ist konvex; die übrigen Kurven haben einen Wendepunkt.

III. Schwefelkohlenstoff—Alkohol.

A	40°	55°	70°	80°	90°
100	3·3	5·2	8·5	12·3	—
80	2·6	4·5	7·5	10·6	15·8
60	1·8	3·0	4·8	6·5	8·9
40	0·85	1·55	2·75	3·9	5·4
20	0·55	0·8	1·55	2·2	3·0
0	0·23	0·45	0·8	1·2	1·8

Die Isothermen zeigen beim Mischungsverhältnis A = 50 deutlich einen Wendepunkt (Fig. 2).

IV. Tetrachlorkohlenstoff—Toluol.

A	40°	50°	65°	80°	95°	100°
100	2·5	3·2	5·0	8·0	12·4	15·0
80	2·1	2·9	4·65	7·4	11·0	13·1
60	1·7	2·5	4·0	6·5	9·6	9·7
40	1·3	2·1	3·4	5·6	8·2	9·7
20	0·9	1·6	2·8	4·5	6·8	7·9
Toluol	0·55	1·1	2·1	3·4	5·4	6·2

Die Isothermen sind sehr angenähert gerade.

V. Tetrachlorkohlenstoff—Schwefelkohlenstoff.

A	35°	50°	65°	80°	90°
100	0·44	1·0	2·13	3·4	4·6
80	1·15	1·9	3·2	5·1	7·1
60	1·7	2·7	4·3	6·7	9·6
40	2·15	3·4	5·4	8·4	12·2
20	2·45	3·9	6·5	9·9	14·7
CS_2	2·6	4·1	7·5	11·5	—

Die Isothermen sind bei niederer Temperatur schwach konkav, bei hoher Temperatur von 65° an gerade.

VI. Aceton—Chloroform.

A	45°	60°	75°	90°	100°
100	1·6	3·0	4·6	7·1	9·7
75	1·4	2·6	4·2	6·7	9·2
50	1·2	2·5	4·1	6·5	9·1
25	1·5	3·9	4·6	7·3	10·2
10	1·95	3·6	5·5	8·5	11·9
$CHCl_3$	2·5	4·5	6·4	9·6	13·0

Die Isothermen haben ein Minimum bei etwa 50%.

VII. Aceton—Schwefelkohlenstoff.

A	35°	50°	65°	80°
100	1·1	2·9	4·2	5·1
80	2·0	3·3	5·2	8·6
60	2·7	4·4	7·2	11·9
40	3·5	5·6	8·9	14·5
20	4·1	6·4	10·0	15·6
10	3·3	5·5	8·7	13·7
CS_2	2·7	4·5	7·4	12·3

Die Isothermen zeigen eine Löslichkeitserhöhung an, deren scharf ausgeprägtes Maximum bei einem Gehalte von 22% CS_2 liegt. Die beiden Zweige der Kurven scheinen gerade Linien zu sein. Ihr Verlauf in der Nähe des „Schnittpunktes“ konnte nicht untersucht werden.

VIII. Toluol—Chloroform.

A	40°	60°	80°
100	1·95	4·5	8,0
71·4	2·1	4·1	7·7
50	2·2	3·95	7·6
25	2·2	4·0	7·7
$CHCl_3$	2·1	4·4	7·85

Die Kurve ist bei 40° schwach konkav, bei 60° und 80° schwach konvex. Die Beobachtungsfehler sind bei diesem Gemisch besonders gross, da die Löslichkeit in allen Gemischen bei ein und derselben Temperatur fast die gleiche ist. Wahrscheinlich ist die Kurve bei 40° ebenfalls konvex wie die anderen.

IX. Toluol—Benzol.

A	40°	60°	75°	90°
100	2·45	4·45	6·7	10·6
50	2·6	4·7	8·2	11·4
Benzol	2·75	5·1	8·7	12·4

Die Isothermen sind gerade.

X. Toluol—Schwefelkohlenstoff.

A	40°	55°	70°	85°
100	2·1	3·8	6·0	9·4
75	2·55	4·4	7·0	11·6
50	2·8	4·75	7·6	13·0
CS_2	3·1	5·0	8·3	14·5

Die Kurven sind schwach konkav.

XI. Benzol—Chloroform.

A	50°	70°	85°	100°
100	3·55	6·5	10·3	16·1
80	3·3	6·0	9·0	13·1
50	3·1	5·8	8·6	12·3
$CHCl_3$	3·0	5·6	8·3	11·8

Die Kurven sind konvex.

XII. Benzol—Schwefelkohlenstoff.

A	40°	55°	70°	85°
100	2·5	4·15	6·6	10·4
66·7	3·0	4·8	8·1	13·4
50	3·1	5·0	8·5	14·8
CS_2	3·2	5·2	8·7	15·1

Die Kurven sind konkav.

Ergebnisse.

Die Kurven der Löslichkeit zeigen ohne Ausnahme den normalen Typ, d. h. die Löslichkeitskurve steigt mit der Temperatur, besitzt weder einen Wendepunkt noch ein Maximum oder Minimum[1]).

Bei den Isothermen konnte ein Geradewerden mit zunehmender Temperatur, wie es Pleuger[2]) beobachtet hat, nur bei den Lösungen von Anthracen in den Gemischen Tetrachlorkohlenstoff—Toluol und Tetrachlorkohlenstoff — Schwefelkohlenstoff festgestellt werden. Die übrigen Kurven zeigen zumeist das Gegenteil an.

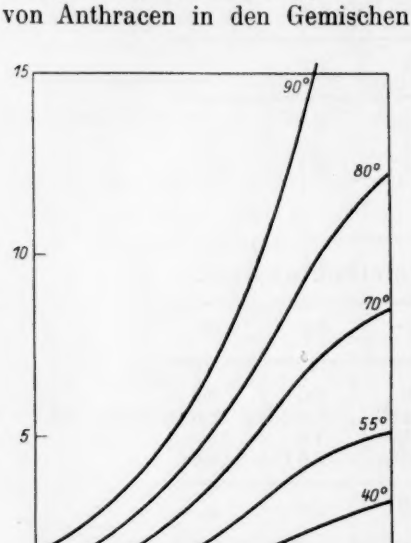


Fig. 2.

Aus den Beobachtungen geht ferner hervor, dass die Löslichkeitsisothermen bei den Alkoholgemischen je nach der Temperatur verschieden verlaufen, z. B. bei Gemisch I, Aceton—Alkohol, verläuft die Kurve bei 50° nach unten konvex, bei 100° ist sie fast eine Gerade und die dazwischen liegenden haben einen Wendepunkt; bei Gemisch III, Schwefelkohlenstoff—Alkohol zeigen alle Kurven einen Wendepunkt mit Ausnahme der bei 90°, die nach unten konvex verläuft (vgl. Fig. 2). Alles dies deutet darauf hin, dass hier die Verhältnisse sehr verwickelt sind, was wie schon in der Einleitung erwähnt, nach Dolezalek auf gleichzeitige Dissoziation und Verbindungsbildung zurückgeführt werden kann. Bei den übrigen Gemischen sind die Kurven regelmässig, d. h. sind sie bei einer Temperatur konvex, so bleiben sie bei anderer Temperatur ebenfalls konvex. Nur das Gemisch Toluol—Chloroform macht eine Ausnahme; hier sind aber, wie bereits erwähnt, die Beobachtungsfehler besonders gross, da die Löslichkeit in beiden Flüssigkeiten beinahe gleich gross ist.

Es gilt nun einen Vergleich der Löslichkeit mit den entsprechenden Kurven der Dampfdrucke und Oberflächenspannungen durch-

[1]) Vgl. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 561.
[2]) Physik. Zeitschr. **26**, 167 (1925).

zuführen. Hierüber gibt die folgende Tabelle Auskunft. Die Dampfdrucke sind entnommen den Arbeiten von Gerhard C. Schmidt[1]), Burwinkel[2]), Dammertz[3]) Schwanke[4]) und Kremann[5]), die Oberflächenspannungen der Arbeit von Whatmough[6]).

Isothermen.

Gemisch	Löslichkeit	Dampfdruck	Oberflächenspannung
Aceton—Alkohol	schwach konvex und Wendepunkte	schwach konkav	—
Benzol—Alkohol	konvex u. Wendepunkte	konkav	—
CS_2—Alkohol	Wendepunkte	konkav	—
CCl_4—Toluol	fast gerade	fast gerade	—
CCl_4—CS_2	schwach konkav	schwach konkav	—
Aceton—CS_2	konkav mit Maximum	konkav mit Maximum	konkav
Aceton—$CHCl_3$	konvex mit Minimum	konvex mit Minimum	konvex
Toluol—$CHCl_3$	schwach konvex	schwach konvex	—
Toluol—Benzol	gerade	gerade	gerade
Toluol—CS_2	schwach konkav	schwach konkav	—
Benzol—$CHCl_3$	schwach konvex	schwach konvex	Minimum
Benzol—CS_2	konkav	konkav	Minimum

Die Oberflächenspannung zeigt keine Beziehung zur Löslichkeit. Ist die Zahl der Beobachtungen auch nicht gross, so ist dieser Schluss trotzdem sicher, da man bei Oberflächenspannungen fast ausnahmslos entweder einen geraden Verlauf oder sonst eine konvexe Form der Kurve findet[7]), während die Löslichkeitskurve in sowohl gleich vielen Fällen konvex als konkav verläuft oder sogar Wendepunkte zeigt. Der von Skirrow gefundene und von Christoff bestätigte Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung besteht also ausnahmslos nicht.

Die Löslichkeitskurve von Anthracen in binären Mischungen sogenannter normaler Flüssigkeiten ist analog der Dampfdruckkurve. Dieser Satz spricht zugunsten der Auf-

[1]) Loc. cit.
[2]) Diss., Münster 1914.
[3]) Diss., Münster 1914.
[4]) Diss., Münster 1914.
[5]) Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, S. 64 f., 104 f.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 129 (1902).
[7]) Bis jetzt sind nur zwei Ausnahmen von dieser Regel bekannt: *m*-Kreosol—*o*-Toluidin und *m*-Kreosol—Dimethylamin (vgl. Kremann, loc. cit., S. 11).

fassung von Dolezalek, dass Verbindungsbildung vorliegt, wenn der Dampfdruck kleiner ist als der nach der Mischungsregel berechnete und Dissoziation auftritt, wenn der Dampfdruck grösser ist als nach der Mischungsregel.

Bei den Mischungen, welche anomale Flüssigkeiten (Alkohole, Säuren) enthalten, weichen die Löslichkeitskurven stark von den Dampfdruckkurven ab. In der Einleitung ist schon dargetan, dass hier infolge der gleichzeitigen Dissoziation und Verbindungsbildung die Verhältnisse so verwickelt liegen, dass sie sich vorläufig nicht übersehen lassen und daher zur Prüfung der Dolezalekschen Theorie nicht herangezogen werden dürfen.

Bei den Gemischen normaler Flüssigkeiten ist der Zusammenhang zwischen Löslichkeits- und Dampfdruckänderung ein so inniger, dass sich die eine Grösse aus der anderen berechnen lässt.

Bezeichnet man die Abweichungen der Löslichkeit von der Mischungsgeraden bei konstantem Mischungsverhältnis A mit ΔL und die entsprechenden Abweichungen des Dampfdruckes mit ΔP, so gilt für die oben bezeichneten Gemische mit guter Annäherung:

$$\Delta L = k_1 \cdot t \tag{1}$$

und

$$\Delta P = k_2 \cdot t \tag{2}$$

wo t die Temperatur bedeutet. Bei derselben Temperatur t ist also

$$\frac{\Delta L}{\Delta P} = \frac{k_1}{k_2} = K \tag{3}$$

eine Konstante.

Bezeichnet man mit λ die nach der Mischungsregel berechnete Löslichkeit, so ist

$$L = \lambda + \Delta L \tag{4}$$

die beobachtete Löslichkeit. Bedeuten m_1 und m_2 die Mengen der beiden Lösungsmittel und L_1 und L_2 die betreffenden Löslichkeiten, so ist nach der Mischungsregel:

$$\lambda = \frac{m_1 \cdot L_1 + m_2 \cdot L_2}{m_1 + m_2}. \tag{5}$$

Unter Berücksichtigung von (3) und (4) folgt:

$$L = \frac{m_1 \cdot L_1 + m_2 \cdot L_2}{m_1 + m_2} + K \cdot \Delta P \tag{6}$$

und entsprechend für den Dampfdruck:

$$P = \frac{m_1 \cdot L_1 + m_2 \cdot L_2}{m_1 + m_2} + \frac{1}{K} \cdot \Delta L. \tag{7}$$

Wie genau die Formeln (6) und (7) die Versuche wiedergeben, zeigt die folgende Tabelle. Die Berechnung ist für ein Mischungsverhältnis $A = 50$ durchgeführt, da hier die Abweichungen von der Geraden im allgemeinen am grössten sind.

Gemisch	K	$t°$	L_1	L_2	P	L ber.	L beob.
Aceton—Chloroform	0·0145	45	1·6	2·5	— 59	1·2	1·2
		60	3·0	4·5	— 81	2·58	2·5
		75	4·6	6·4	— 105	3·98	4·0(5)
Aceton—Schwefelkohlenstoff	0·0057	35	1·1	2·7	210	3·1	3·1
		50	2·9	4·5	280	5·3	5·0
		65	4·2	7·4	400	8·05	8·0
Toluol—CS_2	0·0129	40	2·1	3·1	27·2	2·8	2·8
		55	3·8	5·0	38·0	4·9	4·7(5)

Die Abweichungen zwischen den berechnten und beobachteten Werten liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenze, die bei einem Fehler von $\pm 0{\cdot}5°$ C in der Temperaturbestimmung für die Löslichkeit $\pm 0{\cdot}4$ beträgt.

Die Formeln (6) und (7) gelten ferner für die Gemische Toluol—Benzol, Toluol—Tetrachlorkohlenstoff, Toluol—Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff—Schwefelkohlenstoff, wo ΔL und ΔP fast gleich Null sind. Für die Gemische Benzol—Chloroform und Benzol—Schwefelkohlenstoff findet man ein wenig grössere Abweichungen.

Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Um die Grundlage der Dolezalekschen Theorie der binären Gemische zu prüfen, d. h. um zu entscheiden, ob in den Fällen, bei denen der Dampfdruck grösser ist als der berechnete, Dissoziation vorliegt und in den Fällen, bei denen der Dampfdruck kleiner ist als der berechnete, Verbindungsbildung die Ursache hiervon ist, wurde die Löslichkeit von Anthracen in einer grösseren Anzahl von binären Gemischen bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

2. Eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit, wie sie Skirrow und Christoff bei der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeitsgemischen gefunden haben, besteht nicht.

3. Die Löslichkeitskurve von Anthracen in binären Gemischen sogenannter normaler Flüssigkeiten ist analog der Dampfdruckkurve. Dieser Satz spricht zugunsten der Dolezalekschen Theorie.

4. Bei Gemischen normaler Flüssigkeiten ist bei einer und derselben Temperatur die Löslichkeitsänderung proportional der Dampfdruckänderung, so dass sich die eine Grösse aus der anderen berechnen lässt.

5. Enthalten die Mischungen anomale Flüssigkeiten (Alkohole, Säuren), so weichen die Löslichkeitskurven stark von den Dampfdruckkurven ab; die Verhältnisse liegen hier aber so verwickelt, dass sie zur Prüfung der Dolezalekschen Theorie nicht herangezogen werden dürfen.

Münster i. W., Physikalisches Institut.
Juni 1926.

Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. III.

Geschwindigkeit der Dissoziation des Silberkarbonats.

Von

M. Centnerszwer und **B. Bruzs.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 26.)

Wir stellten uns in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe: an einem weiteren Beispiel die Geschwindigkeit einer Reaktion zu untersuchen, die in einer homogenen Phase beginnend, zur Heterogenität führt [heterogener Vorgang zweiter Art nach W. Ostwald[1]]. Es lag bereits nahe, nach unseren Arbeiten über die Dissoziationsgeschwindigkeiten von Cadmiumkarbonat und von Magnesiumkarbonat auch auf den Fall der thermischen Zersetzung von Silberkarbonat einfach das Massenwirkungsgesetz anwenden zu können, ohne dabei besondere Rücksicht auf Diffusionsvorgänge zu nehmen. Darin scheint ein besonderer Vorzug der heterogenen Zersetzungsreaktionen gewöhnlichen heterogenen Reaktionen gegenüber zu beruhen. Denn in den letzten geschieht die Reaktion nur in der Trennungsfläche beider Phasen und wird von der Diffusionsgeschwindigkeit in hohem Masse beeinflusst. In unserem Fall dagegen soll die Reaktion in der ganzen, anfangs homogenen Masse vor sich gehen. Das sich dabei bildende Gas (die neue Phase, welche zur Heterogenität führt) könnte zwar auch eine Entwicklungsverzögerung bei der Diffusion aus der festen Phase erleiden, scheint es aber nicht zu tun, oder allenfalls nur in sehr geringem, bisher noch nicht festgestelltem Masse. Eine Bestätigung dieser Annahme auf anderem Wege scheint die uns inzwischen bekannt gewordene Arbeit von M. Le Blanc und K. Richter[2]) über die verschiedenen Oxyde des Magnesiums zu liefern. Aus den interessanten Angaben dieser Arbeit ersieht man nämlich, in welchem Grade die Masse des $MgCO_3$ und des MgO von Poren durchsetzt ist. Dank dieser Unstetigkeit der Masse kann denn auch das Gas leicht entweichen.

---

[1]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 2, Teil 2, S. 291, Leipzig 1896—1902.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 371 (1923).

1. Die Methode.

Unsere Methode erlaubt uns Reaktionsgeschwindigkeiten zu untersuchen, die mit Bildung (bzw. Verschwinden) einer gasförmigen Phase verbunden sind.

Die der Messung unterliegende Reaktionskomponente ist das Gas. Die Änderung des Gasvolums zeigt uns den Fortschritt der Reaktion an. Die der Untersuchung unterliegende Substanz wird in ein an einem Ende geschlossenes möglichst kleines Rohr gegeben, das an seinem

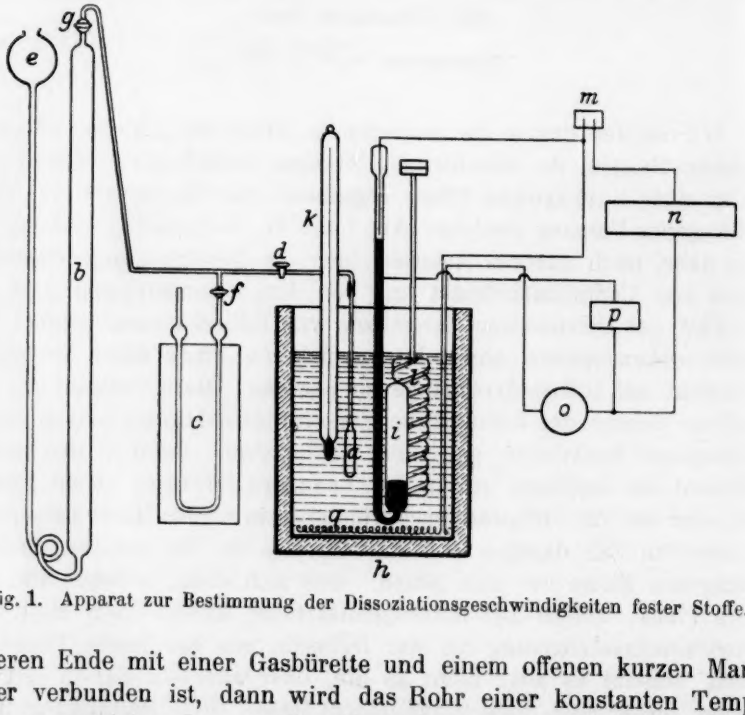


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeiten fester Stoffe.

anderen Ende mit einer Gasbürette und einem offenen kurzen Manometer verbunden ist, dann wird das Rohr einer konstanten Temperatur ausgesetzt und es werden die in bestimmten Zeitintervallen ausgeschiedenen (bzw. aufgenommenen) unter ein und demselben Druck stehenden Volume des Gases bestimmt. Falls die Gasphase nur aus einer Komponente besteht, genügen diese Beobachtungen, um die Geschwindigkeit des Prozesses zu ermitteln.

In der Fig. 1 bedeutet *a* die Reaktionskammer, welche durch kapillare Röhren mit der Gasbürette (*b*) und mit einem mit konz. H_2SO_4 gefüllten Manometer (*e*) in Verbindung steht. Während der Ablesung wird der Gashahn *d* geschlossen und das Niveaugefäss (*e*) auf Atmo-

sphärendruck eingestellt. Der Thermostat (*h*) aus emailliertem Eisenblech ist mit Maschinenöl gefüllt und wird durch eine Nickelinspirale (*q*) mit Wechselstrom von konstanter Spannung geheizt. Die Temperatur im Thermostat wird durch einen elektrischen Thermoregulator (*i*) reguliert und am Thermometer (*k*) abgelesen. Durch den Dreiweghahn (*g*) wird die ganze Apparatur vor dem Versuch leergepumpt und mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt.

2. Darstellung und Analyse von Silberkarbonat.

Das Silberkarbonat wurde auf zweierlei Art hergestellt.

Präparat 1. Aufgeschlämmtes gefälltes Silberkarbonat wurde — nach der Methode von Johnson[1]) — in mehreren grossen Waschflaschen, unter ständigem Durchleiten von CO_2 in Wasser gelöst, die Lösung nach 36 Stunden abfiltriert und in flachen Kristallisierschalen im Dunkeln aufbewahrt. Nach 12 Stunden hat sich eine gelbe kristallinische Haut gebildet. Sie wurde abfiltriert und bei 50° bis 60° getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigten die drusenartig verwachsenen Kristalle (bei 380-facher Vergrösserung) Doppelbrechung.

Präparat 2. 34 g $AgNO_3$ wurden in 500 cm³ Wasser gelöst, und die Hälfte der Lösung zu einer Lösung von 20 g $KHCO_3$ bei + 5° unter ständiger Rührung zugegossen. Dann wurde abfiltriert und zum Filtrat die zweite Hälfte der $AgNO_3$-Lösung zugegeben, worauf eine lebhafte CO_2-Entwicklung stattfand. Der Niederschlag wurde mit CO_2 gesättigtem Wasser gewaschen, filtriert und bei 50° bis 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Unter dem Mikroskop erschien er (bei 380-facher Vergrösserung) knollenartig amorph.

Die Analyse der Präparate wurde in der Weise ausgeführt, dass eine Probe des Karbonats thermisch in einem von CO_2 und H_2O freien Luftstrom zersetzt wurde. Die entwickelten Gase wurden durch ein U-Rohr mit $CaCl_2$ und dann durch zwei U-Röhren mit Natronkalk geleitet. Folgende Resultate wurden erhalten:

	1. Analyse %	2. Analyse %	Theorie %
Ag	78·11	78·38	78·24
CO_2	15·97	16·08	15·96
O_2	5·91	5·53	5·80

Das nach der Analyse zurückgebliebene Silber war weiss und von matter Oberfläche.

[1]) Chem. News **54**, 75 (1886).

Die thermische Dissoziation des Silberkarbonats ist von H. Rose[1], L. Joulin[2], G. S. Johnson[3], S. Kern[4] und A. Colson[5] untersucht worden. Genauere Angaben über die Dissoziationsdrucke des Silberkarbonats finden wir nur bei Colson, welcher fand:

Bei der Temperatur von Grad	Druck von CO_2 in Gegenwart von H_2O in mm	Druck von CO_2 in Abwesenheit von H_2O in mm
132	21	4
167	110	?
182·5	183	174
210	559	548
218	763	—

Wir bestimmten die Zersetzungstemperatur von Ag_2CO_3 in reinem CO_2 nach der dynamischen Methode von M. Centnerszwer und L. Andrusow[6] und erhielten — in guter Übereinstimmung mit Colsons Tabelle — die Zersetzungstemperatur bei 760 mm gleich 219°, derart, dass oberhalb dieser Temperatur ein Zerfall des Ag_2CO_3, unterhalb aber eine Wiedervereinigung von Ag_2O und CO_2 nachgewiesen wurde. Demnach ist 219° diejenige Temperatur, bei welcher unter dem Druck von 760 mm ein Gleichgewicht in dem System:

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows Ag_2O + CO_2$$

sich einstellt.

3. Zersetzungsgeschwindigkeit des kristallinischen Silberkarbonats.

Das kristallisierte Silberkarbonat (Präparat 1) zersetzt sich nach dem einfachen Schema einer monomolekularen Reaktion. Wir haben die Geschwindigkeit des Vorgangs

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows Ag_2O + CO_2$$

nach der im Abschnitt 1 beschriebenen Methode zwischen 239·5° und 252° untersucht und fanden, dass in diesem Temperaturintervall keine merkbare Zersetzung des aus dem Karbonat entstandenen Silberoxyds stattfindet. Die Resultate unserer Versuche sind in den Tabellen 1—3 zusammengestellt.

---

[1] Ann. de Chim. et Pharm. **84**, 202.
[2] Ann. de Chim. et Phys. (4) **30**, 248 (1873).
[3] Chem. News **54**, 75 (1886).
[4] Chem. News **31**, 231 (1875).
[5] Compt. rend. **132**, 467 (1901); **140**, 865 (1905).
[6] Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 79 (1924).

Tabelle 1. Zerfallsgeschwindigkeit des kristallisierten Ag_2CO_3 bei 239·5°. Gewicht der Substanz = 0·5189 g. Barometerstand = 764·5 mm. Lufttemperatur = 20°.

Zeit in Minuten	Volum cm³ CO_2	$\lambda = \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x}$
0	0·0	—
2·68	8·45	0·0776
4·53	12·40	0·0711
6·69	16·10	0·0662
7·89	17·90	0·0643
9·06	19·55	0·0629
11·62	22·80	0·0608
13·09	24·50	0·0601
16·31	27·90	0·0594
19·80	31·10	0·0594
21·88	32·80	0·0597
26·85	36·50	0·0621
30·02	38·42	0·0641
33·27	40·10	0·0668
37·79	41·80	0·0701
∞	44·98	$\lambda = 0·0646$

Tabelle 2. Zerfallsgeschwindigkeit des kristallisierten Ag_2CO_3 bei 246·5°. Gewicht der Substanz = 0·3730 g. Barometerstand = 755 mm. Lufttemperatur = 22°.

Zeit in Minuten	Volum cm³ CO_2	$\lambda = \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x}$
0	0·0	—
2·34	4·1	0·0567
3·19	6·0	0·0629
4.86	9·05	0·0661
6.49	11·4	0·0655
8·57	14·0	0·0646
11·02	16·7	0·0641
13·30	18·8	0·0635
17.08	21·2	0·0604
21·95	23·6	0·0574
31·23	26·8	0·0537
∞	32·96	$\lambda = 0·0615$

Trägt man die in den Tabellen 1 bis 3 angegebenen Zeiten als Abszissen, als Ordinaten die Logarithmen der berechneten Zersetzungsgeschwindigkeiten ein, so erhält man gerade Linien. Wie man sieht, folgt die Zerfallsgeschwindigkeit J des kristallisierten Ag_2CO_3 der Formel der monomolekularen Reaktion:

$$J_z = J_0 e^{-\lambda z} \quad \text{oder} \quad \log n J_0 - \log n J_z = \lambda x .$$

Tabelle 3. Zerfallsgeschwindigkeit des kristallisierten Ag_2CO_3 bei 252·5°. Gewicht der Substanz = 0·7612 g. Barometerstand = 764·8 mm. Lufttemperatur = 20·5°.

Zeit in Minuten	Volum cm³ CO_2	$\lambda = \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x}$
0	0·0	—
0·87	13·3	—
3·30	28·3	0·131
4·35	32·9	0·127
5·25	36·4	0·125
6·20	39·7	0·123
7·45	43·6	0·122
8·57	46·8	0·122
12·92	56·3	0·127
14·44	59·2	0·133
18·57	64·0	0·145
20·74	65·3	0·148
27·46	66·4	—
40·74	67·15	—
∞	66·06	$\lambda = 0·127$

Wir haben durch graphische Interpolation folgende Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten λ ermittelt (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Temperatur	Konstante λ (graphisch ermittelt)	Temperaturkoeffizient $\frac{\lambda_{t+10}}{\lambda_t}$
239·5	0·044	1·98
246·5	0·071	2·30
252·5	0·117	

Der Temperaturkoeffizient der Zerfallsgeschwindigkeit beträgt im Durchschnitt 2·14 für je 10°. Das ist der normale Wert, wie er für chemische Prozesse, welche ohne Diffusion verlaufen, charakteristisch ist.

4. Zerfallsgeschwindigkeit des amorphen Silberkarbonats.

Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, dass amorphes Silberkarbonat sich bezüglich seiner Zerfallsgeschwindigkeit grundsätzlich verschieden von kristallinischem verhält. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des amorphen Silberkarbonats ist bedeutend kleiner, als diejenige des kristallisierten Karbonats. Mit der Zeit nimmt sie etwas ab, bleibt aber innerhalb längerer Zeit konstant, um dann langsam auf Null herunterzugehen.

In der Fig. 2 haben wir die Resultate zweier paralleler Versuchsreihen zur Anschauung gebracht, welche mit amorphem Silberkarbonat bei 245° ausgeführt wurden. Als Abszissen sind die Zeiten gewählt, als Ordinaten die Zerfallsgeschwindigkeiten (bezogen auf Gramm der zerfallenden Substanz: Kurve J), bzw. die Logarithmen der Zerfallsgeschwindigkeit (Kurve: $\log J$). Aus der Fig. 2 ist ersichtlich, dass die Zerfallsgeschwindigkeit des amorphen Silberkarbonats am Anfang rasch abnimmt, dann in einem Zeitraum von 40 Minuten konstant bleibt und zum Schluss langsam mit der Zeit abnimmt. Dieser letzte Abschnitt der Reaktion erfolgt nach dem einfachen Gesetz der monomolekularen Reaktionen, was darin zum Ausdruck kommt, dass der Logarithmus der Geschwindigkeit geradlinig mit der Zeit abfällt.

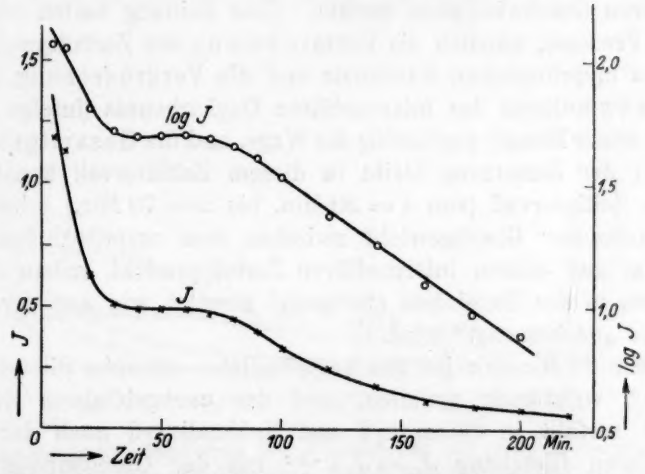


Fig. 2. Abfall der Zerfallsgeschwindigkeit des amorphen Silberkarbonats mit der Zeit.

Betrachten wir näher die „Geschwindigkeitskurve“ J (Fig. 2), so fällt ihre Analogie mit den sogenannten Curie-Danneschen Kurven auf, welche die genannten Forscher für den Abfall der Strahlungsintensität der in Gegenwart der Radiumemanation aktivierten Platten „nach kurzer Expositionsdauer“ festgestellt haben[1]). In dem von Curie und Danne untersuchten Fall handelte es sich um den nacheinander erfolgenden Zerfall dreier radioaktiver Elemente: *RaA*, *RaB* und *RaC*, von denen der erste sehr schnell, die beiden folgenden

[1]) P. Curie und J. Danne, Compt. rend. **136**, 364 (1903); **138**, 683 (1904); M. Curie, Radioaktivität, Leipzig 1911, Bd. I, S. 326; Bd. II, S. 310; S. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1916, S. 49, 346; G. v. Hevesy und F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität, Leipzig 1923, S. 81.

viel langsamer und mit annähernd gleicher Geschwindigkeit zerfallen. Auf dieser Analogie fussend, nehmen wir in dem von uns untersuchten Fall an, dass das amorphe Silberkarbonat eine stufenweise Dissoziation erleidet, als deren Zwischenprodukt intermediär ein Oxykarbonat entsteht[1]). Die erste Reaktionsstufe des amorphen Silberkarbonats vollzieht sich ziemlich rasch mit einer Zerfallskonstante λ_1, deren Grösse wir aus dem Neigungswinkel des Anfangsstücks der logarithmischen Kurve (Fig. 2) berechnen können. Es ist

$$\lambda_1 = \frac{2{\cdot}303\,(\log J_0 - \log J)}{z} = \frac{2{\cdot}303\,(2{\cdot}21 - 1{\cdot}62)}{30} = \mathbf{0{\cdot}045}\,[\text{Min.}]^{-1}.$$

In demselben Masse jedoch, wie das amorphe Silberkarbonat zerfällt, entsteht aus ihm das „Oxykarbonat", welches mit einer bedeutend geringeren Geschwindigkeit zerfällt. Eine Zeitlang halten sich diese beiden Prozesse, nämlich die Verminderung der Zerfallsgeschwindigkeit des ursprünglichen Karbonats und die Vergrösserung der Zerfallsgeschwindigkeit des intermediären Oxykarbonats (infolge der Zunahme seiner Menge) gegenseitig die Wage, und die Gesamtgeschwindigkeit der Zersetzung bleibt in diesem Zeitintervall konstant. In diesem Zeitintervall (von $z = 30$ Min. bis $z = 70$ Min.) erhalten wir ein „laufendes" Gleichgewicht zwischen dem ursprünglichen Silberkarbonat und seinem intermediären Zerfallsprodukt, indem sich von letzterem in der Zeiteinheit ebensoviel zersetzt wie aus der Muttersubstanz „nacherzeugt" wird.

Nach 90 Minuten ist das ursprüngliche amorphe Silberkarbonat praktisch vollständig zerfallen, und das nachgebliebene Zwischenprodukt zerfällt in Silberoxyd und Kohlendioxyd nach der monomolekularen Gleichung $J_z = J_0\, e^{-\lambda_2 z}$ mit der Geschwindigkeitskonstante λ_z. Diese Phase der Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kurve: $\log J$ (Fig. 2) von dem Zeitmoment $z = 90$ Min. an einen geradlinigen Verlauf aufweist. Die Grösse der Konstante λ_2 berechnen wir aus der Neigung dieser Geraden nach folgende Gleichung:

$$\lambda_2 = \frac{2{\cdot}303\,(\log J_1 - \log J_2)}{z_2 - z_1} = \frac{2{\cdot}303\,(1{\cdot}52 - 0{\cdot}84)}{100} = \mathbf{0{\cdot}016}\,[\text{Min.}]^{-1}.$$

5. Einfluss der Vorbehandlung des amorphen Silberkarbonats auf seine Zerfallsgeschwindigkeit.

Bei der Untersuchung des Cadmiumkarbonats[2]) haben wir gesehen, dass ein schon teilweise zersetztes Präparat während seiner

[1]) Vgl. H. Rose, Pogg. Ann. **85**, 314 (1852).

[2]) F. Centnerszwer und B. Bružs, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 405 (1926).

weiteren Zersetzung dem Gesetze der monomolekularen Reaktionen genau folgt, und die anfangs beobachtete „Induktionsperiode“ nach einer Unterbrechung der Dissoziation ausbleibt. Dieser Spur folgend, haben wir auch das amorphe Silberkarbonat einer partiellen Zersetzung unterworfen, dann den Versuch unterbrochen und am anderen Tage die Zerfallsgeschwindigkeit weiter gemessen. Solche Versuche haben wir bei drei Temperaturen, nämlich bei 233°, 253° und 260° ausgeführt. Die Resultate dieser Versuche haben wir graphisch und zwar in der Fig. 3 wiedergegeben. Als Abszissen sind wiederum die Zeiten, als Ordinaten die „spezifischen“ Zerfallsgeschwindig-

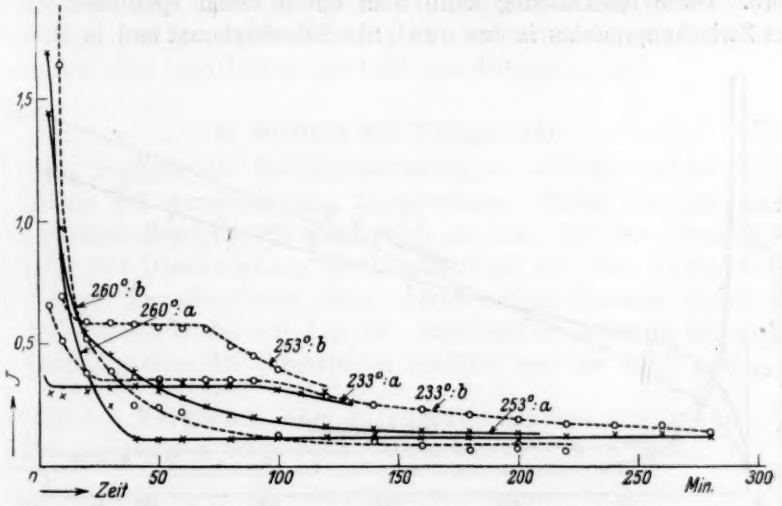


Fig. 3. Die Geschwindigkeitskurven der „frischen“ und der „teilweise zersetzten“ Präparate des Ag_2CO_3. (Die unterbrochenen Kurven beziehen sich auf die „zersetzten“ Präparate.)

keiten eingetragen (d. h. die in der Minute entwickelten Volume des Kohlendioxyds, bezogen auf 1 g des Silberkarbonats). Die punktierten Kurven (*b*) beziehen sich auf das teilweise zersetzte Silberkarbonat, die ausgezogenen Kurven (*a*) auf ein frisches Präparat.

Bezeichnend für den kinetischen Verlauf der Reaktion ist die Tatsache, dass ein Präparat, dessen Zersetzung durch Abkühlung unterbrochen worden war, bei einer Wiederholung des Versuchs wiederum mit der maximalen Geschwindigkeit zu zerfallen beginnt. Die Geschwindigkeit fällt zunächst rasch ab und bleibt dann längere Zeit konstant, ehe sie weiter nach dem logarithmischen Gesetz abzufallen beginnt. Das Bild ähnelt im allgemeinen vollständig demjenigen wel-

ches wir schon in der Fig. 2 in seiner einfachsten Form kennen gelernt haben. Im allgemeinen lässt sich sogar bemerken, dass ein teilweise schon zersetztes Präparat sich (bei der Wiederholung des Versuchs) mit einer grösseren Anfangsgeschwindigkeit zersetzt, als das erste Mal. Da wir im vorigen Abschnitt zu der Annahme gelangt sind, dass der Zerfall des Silberkarbonats über ein unbeständiges Zwischenprodukt („Oxykarbonat") vor sich geht, so müssen wir folgerichtig schliessen, dass in dem Fall, wenn wir die Reaktion unterbrechen, die „Muttersubstanz" zurückgebildet wird, welche durch das steil abfallende Anfangsstück der Geschwindigkeitskurve gekennzeichnet wird. Diese Rückbildung kann man durch einen spontanen Zerfall des Zwischenprodukts in das neutrale Silberkarbonat und in Silber-

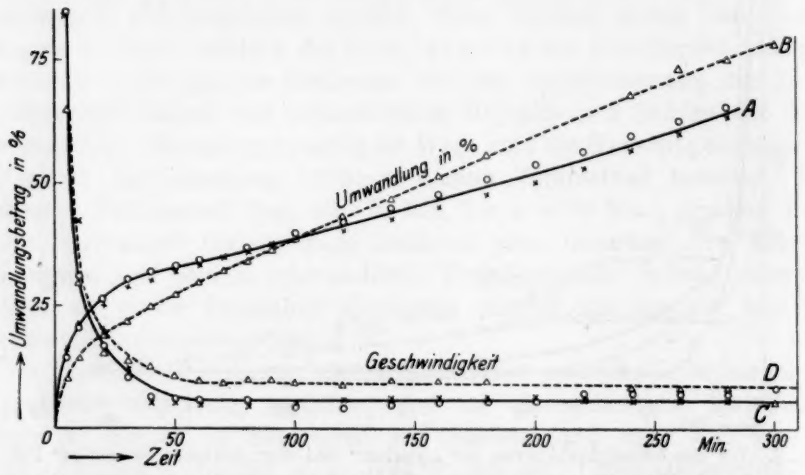


Fig. 4. Vergleich der Umwandlungsbeträge und der Zerfallsgeschwindigkeiten des frischen und des vorerhitzten Silberkarbonats.

oxyd erfolgen, worauf das vorhin beschriebene Spiel wieder von Neuem beginnen kann.

Es lag nun nahe zu vermuten, dass die erste Zerfallsstufe des Silberkarbonats, welche zur Bildung des hypothetischen Zwischenproduktes führen soll, schon unterhalb der Dissoziationstemperatur stattfinden kann. Ist dem so, so müsste ein amorphes Präparat, nachdem es längere Zeit auf eine Temperatur erhitzt worden ist, welche etwas unterhalb der eigentlichen Dissoziationstemperatur liegt, einen normalen, d. h. monomolekularen Verlauf der Zerfallsreaktion ergeben. Von dieser Betrachtung ausgehend, haben wir 0·7110 g, des

amorphen Silberkarbonats 24 Stunden lang im Versuchsröhrchen auf 200° erhitzt und dann die Zerfallsgeschwindigkeit des „vorerhitzten" Präparats mit derjenigen eines „frischen" amorphen Präparats bei 200° verglichen. Die Resultate beider Versuche sind in der Fig. 4 angegeben. Die Kurven *A* und *B* bezeichnen die zu bestimmten Zeiten erreichten Umwandlungsbeträge des Silberkarbonats. Die Kurven *C* und *D* geben die Zerfallsgeschwindigkeiten an. Die ausgezogenen Kurven *A* und *C* beziehen sich auf ein frisches Präparat, die punktierten Kurven *B* und *D* beziehen sich auf das „vorerhitzte" Präparat. Eine vorhergehende Erhitzung des amorphen Silberkarbonats auf eine Temperatur, welche unterhalb seiner Dissoziationstemperatur liegt, übt keinen wesentlichen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Dissoziation.

6. Einfluss der Temperatur.

Das Studium der Zerfallsgeschwindigkeit des amorphen Silberkarbonats bei verschiedenen Temperaturen führte uns zu einem unerwarteten Ergebnis. Es zeigte sich nämlich, dass die Geschwindigkeit der Dissoziation in diesem Fall mit der Temperatur abnimmt. Zur Illustration dieser merkwürdigen Tatsache führen wir in der Tabelle 5 die auf 1 g der zerfallenden Substanz bezogenen Geschwindigkeiten der Dissoziation bei 227° und bei 268·5° an.

Tabelle 5. Vergleich der Dissoziationsgeschwindigkeit des amorphen Silberkarbonats bei 227° und 268·5°.

Zeit in Minuten	Spezifische Geschwindigkeit in: $\frac{cm^3\ CO_2}{\text{Minuten} \cdot \text{Gewicht}\ Ag_2CO_3}$	
	bei 227°	bei 268·5°
5	0·218	0·942
10	0·181	0·411
20	0·167	0·247
30	0·168	0·209
40	0·175	0·158
50	0·173	0·158
60	0·171	0·144
80	0·180	0·142
100	0·201	0·127
140	0·210	0·131
180	0·205	0·160
220	0·186	0·187
260	0·169	0·181
300	0·142	0·152
340	0·145	0·150

Wir ersehen aus der Tabelle 5, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei 268·5° zunächst rasch abfällt, dann aber bei einem Wert von 0·15 konstant bleibt, während bei 227° die Reaktion unter denselben Umständen mit einer Geschwindigkeit von 0·18 vor sich geht.

Aus dem weiteren Zahlenmaterial geben wir einen Auszug in der Tabelle 6, welche die Zeiten angibt, die zur Erreichung eines bestimmten Umwandlungsbetrages bei verschiedenen Temperaturen notwendig sind. Nach der Tabelle 6 sind die in der Fig. 5 enthaltenen Diagramme gezeichnet: die Temperaturen als Abszissen, die Zeiten als Ordinaten.

Tabelle 6. Umwandlungszeiten für gleiche Bruchteile der umgewandelten Menge des amorphen Ag_2CO_3 bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in Grad	Umwandlungsbetrag in %						
	10 % Minuten	20 % Minuten	30 % Minuten	40 % Minuten	50 % Minuten	60 % Minuten	70 % Minuten
227	47	94	139	178	222	270	328
233	26	53	79	120	135	—	—
245	7	15	30	47	65	85	109
253	4	13	26	49	82	131	193
260	3	8	32	108	185	249	302
268·5	2	12	56	124	180	235	281

Was lehren uns diese Diagramme? Beim Studium der Fig. 5 sehen wir, dass die zur Erreichung eines bestimmten Umwandlungsbetrags notwendigen Zeiten zunächst mit der Temperatur abnehmen. Bei 245° ist zur Erreichung eines bestimmten Umwandlungsbetrages die kürzeste Zeit notwendig. Mit anderen Worten, bei 245° hat die Geschwindigkeit des Zerfalls des amorphen Silberkarbonats ihr Maximum erreicht. Von 245° bis 260° nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit ab, um bei noch höherer Temperatur wiederum eine Zunahme zu erfahren. Das Resultat stimmt also mit dem Ergebnis der vorher angeführten Tabellen überein: zwischen 245° und 260° ist der Temperaturkoeffizient der Dissoziationsgeschwindigkeit negativ.

Halten wir an der im vierten Abschnitt der vorliegenden Arbeit entwickelten Hypothese fest, wonach der Zerfall des amorphen Silberkarbonats sich aus zwei nacheinanderfolgenden Reaktionen zusammensetzt, so lässt sich die sonderbare Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur mit unserer Grundannahme in folgenden Zusammenhang bringen. Wir haben schon im

Abschnitt 5 gesehen, dass das in der ersten Reaktionsphase gebildete Zwischenprodukt instabil erscheint und in Silberoxyd und Silberkarbonat zerfällt. Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung dieses instabilen Zwischenprodukts nur in gewissen Temperaturgrenzen stattfindet, nämlich zwischen 219° (der Dissoziationstemperatur des Silberkarbonats) und 245° (der Temperatur der grössten Dissoziationsgeschwindigkeit). In diesem Temperaturintervall findet der Zerfall des amorphen Silberkarbonats über das Zwischenprodukt statt, und letzteres spielt in dem Dissoziationsvorgang die Rolle eines sogenannten „Katalysators".

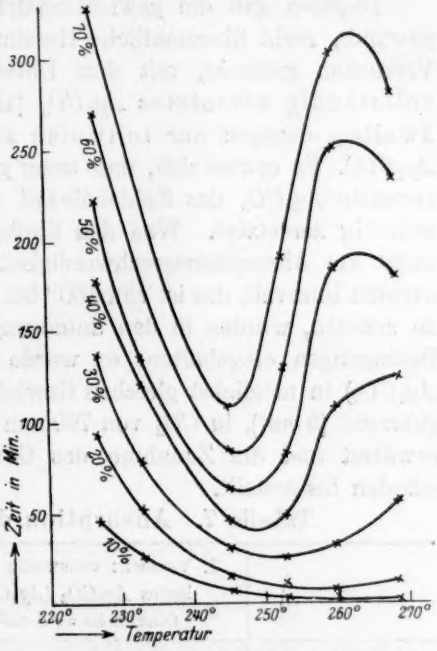


Fig. 5. Graphische Darstellung der Zeiten, welche zur Erreichung eines bestimmten Umwandlungsbetrages bei verschiedenen Temperaturen notwendig sind.

Anders oberhalb 260°. Hier findet die Bildung des Zwischenprodukts nicht mehr statt, und die Reaktion ist gezwungen, nachdem ihr der „Umweg" versperrt worden ist, direkt stattzufinden, allerdings mit einer geringeren Geschwindigkeit. In dem Temperaturintervall 245° bis 260° haben wir den Zwischenfall, in dem sich das Zwischenprodukt in immer geringerem Mass bildet, weswegen die Zerfallsgeschwindigkeit in diesem Zwischenraum mit der Temperatur fällt.

7. Die umgekehrte Reaktion: $Ag_2O + CO_2 = Ag_2CO_3$.

Im Gegensatz zur Zersetzungsreaktion ist die Reaktion der Wiedervereinigung von Ag_2O und CO_2 eine heterogene Reaktion, die im grössten Masse von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängen muss. Die ersten Versuche, die mit trocknem Ag_2O und CO_2 auf zwei Wegen — dem gewichtsanalytischen und volumetrischen (im oben beschriebenen Apparat für kinetische Untersuchungen) — gemacht wurden, zeigten, dass diese Reaktion unverhältnismässiger langsamer verläuft als die Zersetzungsreaktion, sobald wir uns 20° bis

30° unter der Dissoziationstemperatur des Ag_2CO_3 befinden. Besonders die kinetische Methode war darum für die lange andauernden Versuche wenig brauchbar.

Dagegen gab die gewichtsanalytische Methode, systematisch angewandt, recht übersichtliche Resultate. Es wurden zwei Serien von Versuchen gemacht, mit dem Unterschiede, dass im ersten Falle vollständig zersetztes Ag_2CO_3 (also Ag_2O) angewandt wurde, im zweiten dagegen nur teilweise zersetztes Ag_2CO_3 (also $Ag_2O + Ag_2CO_3$). Es erwies sich, dass unter gleichen Umständen das teilweise zersetzte Ag_2CO_3 das Kohlendioxyd schneller absorbierte als vollständig zersetztes. Was den Einfluss der Temperatur anbetrifft, so steigt die Absorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur im untersuchten Intervall, das ist von 160° bis 200°. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurden in den unten angeführten Versuchen ganz gleiche Bedingungen eingehalten: es wurde verriebenes Ag_2O (bzw. $AgO + Ag_2CO_3$) in möglichst gleichen Gewichtsmengen auf eine gleiche Fläche gebracht (5 cm²), in CO_2 von 760 mm Druck bei konstanter Temperatur erwärmt und die Zunahme des Gewichts in vergleichbaren Zeitabständen festgestellt.

Tabelle 7. Absorption des CO_2 durch Ag_2O.

	1. Versuch: vollständig zerlegtes Ag_2CO_3 (Ag_2O). Oberfläche = 5 cm²			2. Versuch: Zu 50% zersetztes Ag_2CO_3 ($Ag_2O + Ag_2CO_3$). Oberfläche = 5 cm²		
Substanzmenge =	0·5704 g	0·5322 g	0·5710 g	0·4296 g	0·4482 g	0·5010 g
Temperatur =	158°	183°	198°	155°	183°	198°
Zeit in Stunden	Gewichtszunahme mg	Gewichtszunahme mg	Gewichtszunahme mg	Gewichtszunahme mg	Gewichtszunahme mg	Gewichtszunahme mg
0	—	—	—	—	—	—
5	0·2	2·4	4·8	—	—	11·4
8	—	3·6	5·5	—	—	—
14	—	—	—	10·4	13·2	—
24	—	6·2	7·8	12·4	15·0	—
38	—	—	—	15·2	17·8	—
48	5·6	9·6	10·6	16·2	—	—
72	6·8	10·6	—	—	—	—
96	7·6	—	—	—	—	—
120	8·4	—	—	—	—	—
144	9·4	—	—	—	—	—
168	9·8	—	—	—	—	—
192	10·6	—	—	—	—	—
226	—	—	—	—	—	—
Mittlere Geschwindigkeit	0·055	0·15	0·22	0·34	0·47	2·28

Die Präparate erwiesen sich alle nur an der Oberfläche gebleicht. Es sei noch bemerkt, dass diese Reaktion sehr bald (und in beiden Versuchen bei derselben Grenze) halt macht, was durch weiter sehr erschwerte Diffusion verursacht wird.

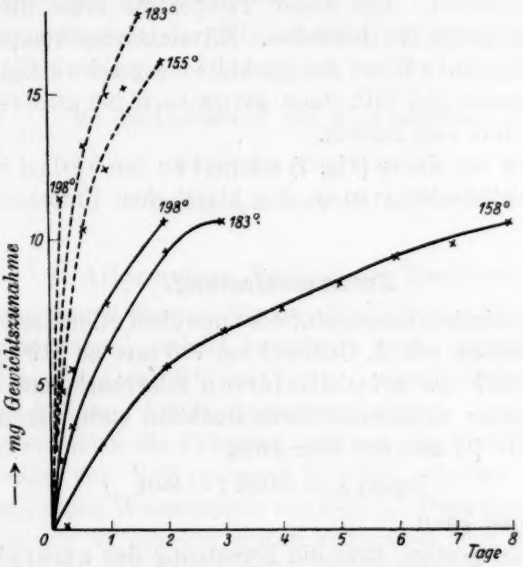


Fig. 6. Rückbildung des Silberkarbonats aus $Ag_2O + CO_2$.

In der Fig. 6 sind die Resultate der Tabelle 7 graphisch dargestellt. Die durchbrochenen Kurven beziehen sich auf teilweise zersetztes Ag_2CO_3 (Versuch 2), die ausgezogenen Kurven — auf vollständig zersetztes Ag_2CO_3 (Versuch 1).

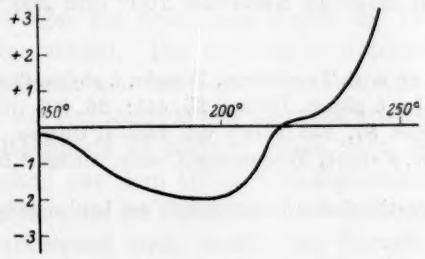


Fig. 7. Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion $Ag_2CO_3 \rightleftarrows Ag_2O + CO_2$.

Tragen wir in einem Koordinatennetz die Geschwindigkeiten der Dissoziation des Silberkarbonats längs der Ordinatenachse als

positive Grössen, die Geschwindigkeiten der Rückbildung des Karbonats längs derselben Achse als negative Grössen ein, während die Abszissen die Temperaturen bedeuten, so erhalten wir eine Kurve (Fig. 7), welche die Abszissenachse bei 219° (d. h. bei der Dissoziationstemperatur) schneidet. Bei dieser Temperatur muss die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null werden. Mit sinkender Temperatur steigt zunächst der absolute Wert der Rückbildungsgeschwindigkeit, erreicht dann ein Maximum und fällt dann asymtotisch bei niederen Temperaturen auf den Nullwert zurück.

Der Verlauf der Kurve (Fig. 7) erinnert an den Verlauf der Kristallisationsgeschwindigkeitskurven in den klassischen Untersuchungen von Tammann[1]).

Zusammenfassung.

1. Die Dissoziationstemperatur des amorphen Silberkarbonats wurde (in Übereinstimmung mit A. Colson) bei 760 mm zu 219° gefunden.

2. Der Zerfall des kristallisierten Silberkarbonats findet nach der Gleichung einer monomolekularen Reaktion statt, deren Geschwindigkeitskonstante (λ) aus der Beziehung

$$\text{lognat } \lambda = 0{\cdot}032\, t - 9{\cdot}01$$

berechnet werden kann.

3. Es wurde gezeigt, dass die Zersetzung des amorphen Silberkarbonats als Folge zweier nacheinander folgender Reaktionen aufgefasst werden kann, und es wurde versucht, ein Erklärung für den negativen Temperaturkoeffizienten dieser Reaktion zu geben.

4. Die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Ag_2O und CO_2 wurde gemessen und nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion in einem Intervall zwischen 160° und 200° ein Maximum aufweisen muss.

[1]) J. Friedländer u. G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 152 (1897); G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 441; **26**, 307 (1898); **29**, 51 (1899); Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 248 (1914); vgl. auch E. Cohen, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 85 (1899); W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1921, S. 662, 755.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. IV.

Geschwindigkeit der Dissoziation des Bleikarbonats.

Von

M. Centnerszwer und **A. Awerbuch.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 26.)

1. Allgemeiner Verlauf der Reaktion.

Als ein weiteres Beispiel für das Studium der Kinetik der Dissoziationserscheinungen, welche innerhalb einer festen Phase stattfinden, wählten wir das Bleikarbonat, dessen stufenweisen Zerfall wir in einer früheren Arbeit untersucht hatten[1]).

Wir verwendeten ein Präparat, welches aus einer Bleiazetatlösung durch Einleiten von Kohlendioxyd bei 40° erhalten wurde. Seine Analyse ergab einen Wassergehalt von 0·61 %. Diesen geringen Wassergehalt haben wir in unseren ersten Versuchen gern in Kauf genommen, weil sowohl aus den Arbeiten verschiedener anderer Forscher, wie auch aus unseren eigenen Erfahrungen bekannt war, dass die Dissoziation der Karbonate durch Spuren von Wasser im allgemeinen beschleunigt wird.

Die kinetischen Versuche wurden in derselben Art ausgeführt, wie die Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberkarbonats[2]). Eine gewogene Probe des Karbonats wurde im Thermostat auf konstante Temperatur erhitzt. Das entwickelte Kohlendioxyd wurde über Quecksilber gesammelt und das Volum des Gases zu bestimmten Zeiten abgelesen. Um der Ausdehnung der ursprünglich im Versuchsrohr vorhandenen Luft Rechnung zu tragen, wurde nach Beendigung des Versuchs das Röhrchen aus dem Ölbad herausgenommen und abgekühlt. Infolge der Abkühlung des im Versuchsrohr verbliebenen Gases fand eine geringe Volumverkürzung statt, welche als Korrektur von den früher abgelesenen Volumwerten abgezogen wurde.

---

[1]) M. Centnerszwer, G. Falk und A. Awerbuch, Zeitschr. f. physik. Chemie 115, 29 (1925).

[2]) Vgl. vorhergehende Mitteilung.

Die in den Versuchen zu bestimmten Zeiten abgelesenen Volume wurden auf Millimeterpapier eingetragen und aus den erhaltenen Kurven wurden die Zerfallsgeschwindigkeiten graphisch ermittelt. Die Logarithmen der Zerfallsgeschwindigkeit (bezogen auf 1 g des Bleikarbonats) sind in der Fig. 1 als Funktion der Zeit aufgetragen.

Die Geschwindigkeit der Dissoziation steigt in der ersten Zeit an, erreicht jedoch nach Ablauf von 7 Minuten ihren Maximalwert und fällt in der Folge mit der Zeit regelmässig ab. Wir beobachten also auch in diesem Fall eine Induktionsperiode, ähnlich

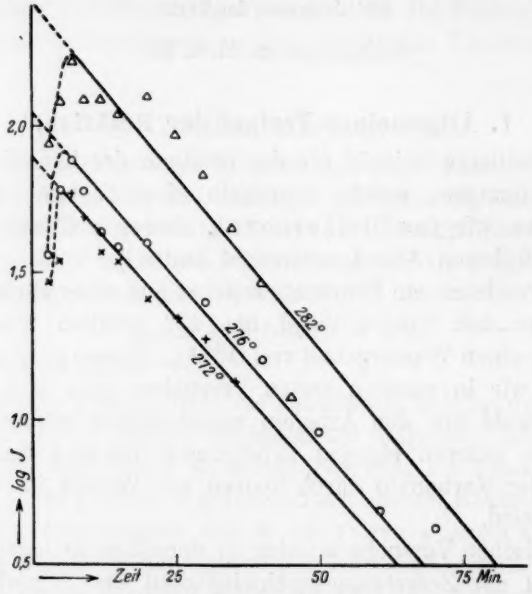


Fig. 1. Logarithmischer Abfall der Zerfallsgeschwindigkeit des $PbCO_3$ bei 272°, 276° und 282°.

der Zersetzung des Cadmiumkarbonats[1]). Aber ein Unterschied zeigt sich darin, dass die Induktionsperiode des Zerfalls des Bleikarbonats kurz und ziemlich konstant ist, während die Dauer der Induktionsperiode beim Cadmiumkarbonat mit steigender Temperatur stark abnimmt.

2. Einfluss der Temperatur.

Aus der Fig. 1 ersehen wir, dass von dem Zeitpunkt an, in welchem die Induktionsperiode ihr Ende erreicht hat, der Logarithmus der

[1]) M. Centnerszwer und B. Bružs, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 405 (1926).

Zerfallsgeschwindigkeit mit der Zeit geradlinig abfällt. Wir erhalten also für die „normale" Periode der Reaktion die alte Beziehung:

$$\frac{d\log J}{dz} = \lambda, \tag{1}$$

wenn J die Reaktionsgeschwindigkeit und z die Zeit bedeutet. Extrapolieren wir die Geraden auf den Anfangsmoment der Reaktion unter der Annahme, dass die Reaktion von Anfang an der Beziehung (1) gehorcht (wie das in der Fig. 1 durch die punktierten Teile der Geraden angedeutet ist), so ergibt sich durch die Integration der Differentialgleichung (1)

$$J = J_0 e^{-\lambda z}. \tag{2}$$

Das ist aber die bekannte Exponentialgleichung einer monomolekularen Reaktion. Für die Berechnung der Reaktionskonstanten λ entnehmen wir den in der Fig. 1 gezeichneten Diagrammen die Differenz $\log J_0 - \log J$ für ein bestimmtes Zeitintervall z. Dann erhalten wir aus Gleichung (2)

$$\text{lognat}\, J = \text{lognat}\, J_0 - \lambda z$$

$$\lambda = \frac{\text{lognat}\, J_0 - \text{lognat}\, J}{z}$$

und nach Einführung gewöhnlicher Logarithmen:

$$\lambda = \frac{2{\cdot}303\,(\log J_0 - \log J)}{z}. \tag{3}$$

Aus der Gleichung (3) wurden nun die in der Tabelle 1 mitgeteilten λ-Werte für die drei in Betracht kommenden Temperaturen berechnet.

Tabelle 1. Einfluss der Temperatur auf die Zerfallsgeschwindigkeit des $PbCO_3$.

Temperatur in Grad	Reaktionskonstante λ nach Gleichung (3)
272	0·0512
276	0·0525
282	0·0545

Auffällig klein ist der Temperaturquotient der Dissoziationsgeschwindigkeit des Bleikarbonats. Für 10° Temperaturerhöhung erhalten wir:

$$\frac{\lambda_{t+10}}{\lambda_t} = 1{\cdot}05$$

oder bloss 0·5% pro Grad, während die anderen von uns untersuchten Karbonate ($MgCO_3$, $CdCO_6$ und Ag_2CO_3) normale Temperaturquotienten der Dissoziationsgeschwindigkeiten aufweisen, deren Werte um die Zahl 2 herum schwankten. Jedoch wäre es verfrüht, aus dem spärlichen Zahlenmaterial, welches nur ein kleines Temperaturintervall umfasst, weitgehende Schlussfolgerungen zu ziehen.

3. Vorstufe der Reaktion.

Zur Erklärung der „Induktionsperiode" und zur quantitativen Beschreibung des gesamten Reaktionsverlaufs können zwei Annahmen eingeführt werden.

Erstens könnte angenommen werden, dass der Zerfall des Bleikarbonats durch das gebildete Zerfallsprodukt katalytisch beschleunigt wird. In einem solchen Fall würde die untersuchte Reaktion einen autokatalytischen Vorgang des ersten Typus nach der Systematik von Zawidzki darstellen: „positive Katalyse durch das Reaktionsprodukt" [1]).

Die zweite mögliche Annahme besteht in der Voraussetzung einer intermediären Umwandlung des Bleikarbonats in eine andere Modifikation, welche durch eine grössere Zerfallsgeschwindigkeit gekennzeichnet ist, als die ursprüngliche Substanz, wie wir das auch schon an dem Beispiel des Cadmiumkarbonats in einer vorangehenden Arbeit näher ausgeführt haben.

Würde die erste Annahme für das hier untersuchte Beispiel zutreffen, so müssten die Geschwindigkeitskurven (Fig. 1) einen symmetrischen Verlauf haben, wie es von Gilbert N. Lewis für die Zersetzung des Silberoxyds durch Autokatalyse sowohl theoretisch wie experimentell bewiesen wurde [2]). Ausserdem müsste das Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit in dem Moment eintreten, in welchem genau die Hälfte des Bleikarbonats zersetzt worden ist. Beide Folgerungen treffen in unserem Fall nicht zu. Wir haben uns daher — in Anlehnung an das vorher untersuchte Beispiel des Cadmiumkarbonats — der zweiten Hypothese zugewandt.

Es möge hier eingeschaltet werden, dass in letzter Zeit immer häufiger die katalytischen Erscheinungen auf Zwischenreaktionen zurückgeführt werden, und insbesondere hat Zawidzki neuerdings für den Mechanismus der autokatalytischen Reaktionen des ersten Typus ein

[1]) J. Zawidzki, Bull. de l'Acad. des sciences Cracovie A **1916**, 359; Roczniki chemii **3**, 11 (1923).

[2]) Gilbert N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 310 (1905).

Schema entworfen, welches auf der Annahme der Bildung und des Zerfalls einer intermediären Verbindung des Ausgangsstoffs mit dem Reaktionsprodukt basiert[1]). Von diesem Gesichtspunkt aus führen beide Hypothesen zu einem gleichnamigen Ergebnis.

Nehmen wir nun an, dass die Zerfallsreaktion des Bleikarbonats aus zwei nacheinanderfolgenden Reaktionen zusammengesetzt ist, so erhalten wir für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion zur Zeit z den Ausdruck[2]):

$$J_z = \frac{a\lambda_1}{\lambda - \lambda_1}(e^{-\lambda_1 z} - e^{-\lambda z}) \qquad (4)$$

in welchem λ_1 und λ die Geschwindigkeitskonstanten beider nacheinanderfolgenden Reaktionen bezeichnen. Ist λ bedeutend kleiner als λ_1, so findet die erste Reaktion nach einiger Zeit ihr scheinbares Ende, und der Verlauf der Reaktion ähnelt dann dem Schema einer monomolekularen Reaktion. Das ist, wie wir gesehen haben, in dem von uns untersuchten Beispiel der Fall, und daraus ergab sich die Möglichkeit, die in der Tabelle 1 mitgeteilten Konstanten der zweiten Reaktion (λ) zu berechnen. Ist nun der Wert von λ festgelegt und der Zeitpunkt des Eintretens der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (t_{max}) bekannt, so wird λ_1 aus der folgenden Gleichung berechnet

$$t_{max} = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda} \operatorname{lognat} \frac{\lambda_1}{\lambda}. \qquad (5)$$

Setzen wir $t_{max} = 7$ Minuten, so erhalten wir für die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Stufe der Reaktion folgende Werte (Tabelle 2):

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der ersten Phase der Zerfallsreaktion des $PbCO_3$.

Temperatur in Grad	Dauer der Induktionsperiode (t_{max}) in Minuten	λ_1
272	7	0·307
276	7	0·303
282	7	0·296
		$\lambda_1 = 0·302$

[1]) J. Zawidzki, Roczniki chemii **3**, 19 (1923).

[2]) St. Meyer und E. R. v. Schweidler, Radioaktivität, S. 45, Leipzig 1916.

Die Konstante der ersten Reaktion (λ_1) ist von der Temperatur unabhängig, was auch darin zum Ausdruck kommt, dass die Dauer der Induktionsperiode in dem untersuchten Temperaturbereich konstant bleibt.

4. Dissoziation des getrockneten Bleikarbonats.

In einer früheren Arbeit haben wir gezeigt, dass Gegenwart des Wasserdampfes auf das Gleichgewicht, welches sich bei der Dissoziation des Bleikarbonats einstellt, keinen Einfluss ausübt[1]). Um

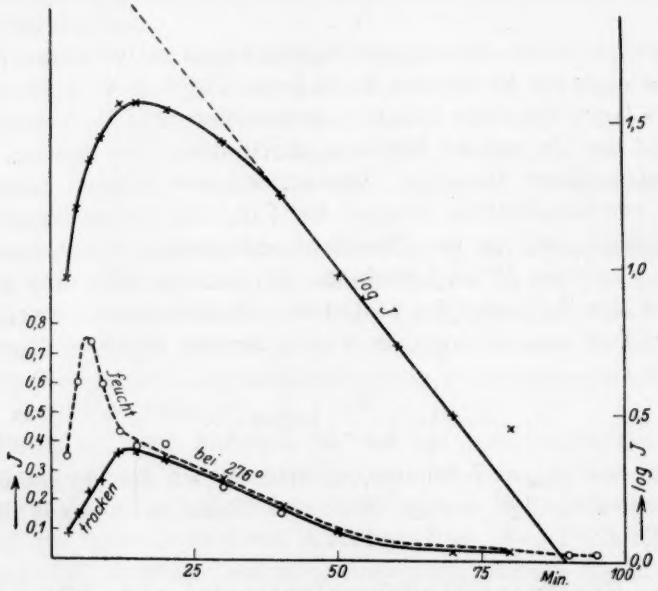


Fig. 2. Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten des getrockneten und des feuchten Bleikarbonats.

den Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Dissoziation kennen zu lernen, haben wir einen Versuch angestellt, in welchem wir die Gegenwart des Wassers nach Möglichkeit auszuschalten trachteten.

Eine abgewogene Probe des kristallisierten Bleikarbonats (1·7445 g) wurde im getrockneten Kohlendioxydstrom 15 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 0·0022 g, d. i. 12%. Mit diesem Präparat wurde ein Versuch zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 47 (1925).

digkeit bei 276° angestellt, dessen Resultate in der Fig. 2 mit dem Verhalten des vorhin untersuchten (nicht getrockneten) Präparats verglichen sind. Die untere, ausgezogene Kurve bezieht sich auf das trockne Bleikarbonat, die obere unterbrochene Linie zeigt uns die Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit des feuchten Präparats mit der Zeit.

Aus dem Vergleich beider Kurven ergibt sich, dass die Periode der Induktion des getrockneten $PbCO_3$ länger dauert, als beim feuchten, nämlich 15 Minuten. Der allgemeine Verlauf der Geschwindigkeitskurven ist in beiden Fällen derselbe. Wahrscheinlich zeichnet sich das „absolut trockne" Bleikarbonat durch eine noch längere Induktionsperiode und durch eine noch geringere Zerfallsgeschwindigkeit aus.

Die mit „log J" bezeichnete Kurve der Fig. 2 zeigt uns, dass auch bei getrocknetem Bleikarbonat der Verlauf der Zerfallsreaktion (nach Ablauf der Induktionsperiode) monomolekular ist, und zwar betragen die Geschwindigkeitskonstanten:

für die erste Reaktion: $\lambda_1 = 0{\cdot}241$ (beim feuchten $PbCO_3$: $\lambda_1 = 0{\cdot}303$)
für die zweite Reaktion: $\lambda = 0{\cdot}0072$ (beim feuchten $PbCO_3$: $\lambda = 0{\cdot}0525$).

Wir ersehen daraus, dass die Anwesenheit von Feuchtigkeit auf den Zerfall des Bleikarbonats beschleunigend wirkt.

Zusammenfassung.

Der Dissoziationsprozess des Bleikarbonats weist eine Induktionsperiode auf, deren Dauer in dem Temperaturbereich von 272° bis 282° 7 Minuten beträgt.

Die Reaktion lässt sich in zwei Teilprozesse zerlegen, von denen der eine in einer Umwandlung, — der andre in der Dissoziation des Karbonats besteht (ähnlich wie beim Zerfall des Cadmiumkarbonats).

Der zweite Teilprozess lässt sich durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung ausdrücken.

Durch Anwesenheit von Wasserspuren wird die Dissoziation beschleunigt.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Die Kristallstruktur der A-Modifikation von den Sesquioxyden der seltenen Erdmetalle. (La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3).

Von

William Zachariasen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 7. 26.)

Einleitung.

Die Isomorphie- und Polymorphieverhältnisse der Sesquioxyde der seltenen Erdmetalle sind als Teilaufgabe der Untersuchungen über die geochemischen Verteilungsgesetze von V. M. Goldschmidt und seinen Mitarbeitern eingehend studiert worden[1]). Es wurde drei prinzipiell verschiedene Kristallarten, die *A*-, *B*- und *C*-Modifikation, nachgewiesen, deren Stabilitätsgebiete von der Ordnungszahl des Metalls in gesetzmässiger Weise abhängig sind. Die Kristallart *A* ist bei den höchsten Temperaturen beständig, die *B*-Modifikation bei mittleren und die *C*-Kristallart bei den tiefsten Temperaturen. In der Reihe Lanthan-Lanthaniden-Oxyde steigen die Umwandlungspunkte mit zunehmender Ordnungszahl, derart dass bei den Sesquioxyden des *La, Ce, Pr, Nd* und *Sm* die *A*-Kristallarten dargestellt werden könnten, hingegen nicht bei den Elementen *Eu — Cp*. Die *B*-Kristallart wird als eine niedrigsymmetrische Übergangsstufe zwischen den beiden Haupttypen *A* und *C* angesehen.

Nach einem Vorschlage des Herrn Prof. V. M. Goldschmidt wurde eine Untersuchung über die Kristallstruktur der *A*-Modifikation vom Verfasser in Angriff genommen. Die Gitterdimensionen dieser Kristallart (nach meinen Berechnungen) sind bereits vor einiger Zeit veröffentlicht worden[2]), während die vorliegende Mitteilung die volle Strukturbestimmung enthält.

[1]) V. M. Goldschmidt, F. Ulrich und T. Barth, Geochem. Verteilungsgesetze IV, Norske Vid. Akad. Skr. Math.-Nat. Kl. Nr. 5, Oslo (1925); V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Geochem. Verteilungsgesetze V, Norske Vid. Akad. Skr. Math.-Nat. Kl. Nr. 7, Oslo (1925).

[2]) Geochem. Verteilungsgesetze V, S. 52 (1925).

Die Untersuchungen wurden im mineralogischen Institut der Universität Oslo ausgeführt. Dem Direktor, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, bin ich für seine wertvolle Hilfe zu besonderem Dank verpflichtet. Die Herren cand. real. T. Barth, Dr. G. Lunde und Dr. F. Ulrich haben mich auch in dankenswerter Weise unterstützt.

Darstellung und Eigenschaften der benutzten Präparate.

Die chemisch-präparativen Arbeiten wurden teils von V. M. Goldschmidt, teils von G. Lunde ausgeführt, die optischen Untersuchungen von V. M. Goldschmidt. Später hat Frau M. Johnson die Lichtbrechung des La_2O_3 gemessen.

Bezüglich der Darstellung sowie der kristallographischen und optischen Eigenschaften seien aus Geochemischen Verteilungsgesetze IV folgende Angaben wiederholt.

Bei Lanthanoxyd wurde die Kristallart A bei 550° C, 1100° C, 1300° C und beim Schmelzpunkte dargestellt. Als Ausgangsmaterial wurde teils käufliches Lanthansulfat, teils reinstes Lanthanammoniumnitrat, welches uns von der Fabrik „Germania" in Oranienburg gütigst zur Verfügung gestellt war, benutzt. Zur Herstellung grosser für Laue-diagramme verwendbare Kristalle erwies sich die zuerst von V. M. Goldschmidt vorgeschlagene Methode sehr geeignet[1]).

Das Cersesquioxyd wurde durch Glühen des Dioxydes im Wasserstoffstrome 20 bis 30 Minuten bei 1250° C dargestellt, das Praseodymsesquioxyd durch Schmelzen des Superoxydes (aus käuflichem Nitrat) im Acetylengebläse. Später erhielten wir durch die Güte des Herrn Prof. Dr. W. Prandtl in München völlig reines Material von Pr_2O_3.

Bei Neodym wurde die A-Kristallart bei 1755° C und beim Schmelzpunkte erhalten, teils aus käuflichem Sulfat und Nitrat, teils aus reinstem Neodymsulfat, welches wir der Güte des Freiherrn Dr. C. Auer v. Welsbach verdanken.

Auch bei Samariumoxyd gelang es Prof. Goldschmidt (loc. cit.) die Gegenwart der Kristallart A in schnell gekühlten Schmelztropfen optisch nachzuweisen, hingegen gelang es nicht genügend homogenes Material für Röntgenaufnahmen des $A - Sm_2O_3$ zu gewinnen.

Das Lanthanoxyd ist farblos, während die anderen Oxyde stark gefärbt sind, Ce_2O_3 gelbgrün, Pr_2O_3 schwach grünliches gelb und Nd_2O_3 blau mit Stich ins violette.

---

[1]) Geochem. Verteilungsgesetze IV, S. 7.

Die Kristalle sind blättchenförmig ausgebildet und besitzen eine vorzügliche Spaltbarkeit parallel der Basisfläche; sie spalten auch (weniger gut) nach einem hexagonalen Prisma. Die Härte ist gering.

Sämtliche Kristalle sind optisch einachsig, mit schwacher, negativer Doppelbrechung. Bei Neodymoxyd wurde ausgezeichneter Pleochroismus nachgewiesen, ω blau, ε blauviolett. Die Brechungsquotienten für La_2O_3 wurden von Frau M. Johnson zu $\omega = 1{\cdot}77$, $\varepsilon = 1{\cdot}75$ bestimmt.

Nach Groth: Chemische Kristallographie[1]) ist Lanthanoxyd bereits von Nordenskjöld kristallographisch untersucht worden[2]). Nach dieser Angabe kristallisiert La_2O_3 hexagonal mit $\frac{c}{a} = 1{\cdot}40$. Die nahe Übereinstimmung mit dem Achsenverhältnis der Korundreihe hat verursacht das Lanthanoxyd mitunter als isomorph mit Aluminiumoxyd angesehen wurde.

Bestimmung der Elementarzelle.

Es wurden sowohl Lauediagramme wie Pulverphotogramme aufgenommen[3]). Die meisten Aufnahmen wurden von Herrn Barth hergestellt, einige auch von Herrn Ulrich.

Für das Laueverfahren wurde eine Coolidgeröhre mit Wolframantikathode benutzt. Die Aufnahmebedingungen waren: Expositionszeit $1\,^1/_2$ Stunden, 68 KV und 3 Milliamp. Die dieser Spannung entsprechende, kleinste wirksame Wellenlänge beträgt 0·18 Å. Der Abstand von Kristall bis Platte war 40 mm.

Die Kristalle waren wegen ihrer grossen Biegsamkeit für Laueaufnahmen weniger gut geeignet. Die meisten Diagramme zeigten nur Asterismus. Erst nach zahlreichen (etwa 10), erfolglosen Aufnahmen gelang es Prof. Goldschmidt ein verwendbares Diagramm zu erhalten. Die Interferenzpunkte waren etwas verzerrt, liessen sich aber fast alle identifizieren. Die Aufnahme (Primärstrahl senkrecht eines Spaltblättchens), zeigte scheinbar volle hexagonale Symmetrie.

---

[1]) Bd. 1, S. 99.

[2]) Pogg. Ann. d. Physik **114**, 617 (1861). Die ganze Bestimmung darf wohl als zweifelhaft angesehen werden, da die von ihm gefundene Dichte zu niedrig (5·30 statt 6·57) ist. Vielleicht handelt es sich um ein Hydrat.

[3]) Da die Kristalle sehr biegsam waren und sich weniger gut in der Luft hielten, wurden keine Drehdiagramme aufgenommen.

Der Abstand vom Primärfleck bis zum nächsten Lauepunkt beträgt 10 mm; die c-Achse ergibt sich demnach mittels der bekannten Formel

$$c \sim \frac{\lambda_{\min}}{2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot l$$

zu 6·0 Å.

Weiter bestimmt man aus der gnomonischen Projektion das Achsenverhältnis zu 1·5 bis 1·6[1]). Die folgenden Reflexionen liessen sich mit Sicherheit identifizieren:

Fläche	$n \cdot \lambda$	Schwärzung	Fläche	$n \cdot \lambda$	Schwärzung
$11\bar{2}1$	0·98	s.	$31\bar{4}2$	0·51	s. st.
$21\bar{3}1$	0·52	st.	$32\bar{5}2$	0·38	s. st.
$30\bar{3}1$	0·40	s.	$43\bar{7}2$	0·21	ss.
$30\bar{3}2$	0·75	ss.			

Genauere Zahlen wurden mittels der Pulverphotogramme gefunden. Bezüglich der Apparatur sei auf die Angaben in meiner Mitteilung über *BeO* und *BeS*[2]) hingewiesen.

Mittels der durch die Lauediagramme erhaltenen Zahlen liessen sich restlos sämtliche in den Debye-Scherrer-Filmen auftretende Reflexionslinien identifizieren. Die Pulverphotogramme von La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3 und Nd_2O_3 unterscheiden sich nur ein wenig in der Lage der Reflexionslinien, während die Intensitäten entsprechender Linien bei allen vier Oxyden identisch sind.

Die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung dieser Filmen sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 mitgeteilt.

Für sowohl Lanthanoxyd als Praseodym- und Neodymoxyd werden in der Literatur Dichtebestimmungen angeführt. Die Angaben entsprechen je einem Molekül R_2O_3 in der gefundenen hexagonalen Elementarzelle. Die Gitterdimensionen[3]) sowie die berechneten Dichten sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

---

[1]) Die verzerrten Laueeflexionen gestatten keine genauere Angabe.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 201 (1926).

[3]) Als Mittel zahlreicher Aufnahmen.

Tabelle 1.
Linienverzeichnis für La_2O_3.
Cu-Strahlung. Effektiver Kameradurchmesser 58·30 mm.

$2d$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ in Graden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ ber.	Fläche	Intensität beob.
28·5	13·02	508	507	$10\bar{1}0$	2
29·4	13·47	543	540	β $10\bar{1}1$	2
31·5	14·50	627	626	0002	2
32·4	14·94	665	664	$10\bar{1}1$	5
42·0	19·66	1132	1133	$10\bar{1}2$	2 1/2
44·0	20·65	1244	1 39	β $11\bar{2}0$	1/2—1
48·7	22·96	1522	1522	$11\bar{2}0$	3
49·4	23·30	1566	1560	β $10\bar{1}3$	1
52·3	24·73	1750	1749, 1779	β $11\bar{2}2$, β $20\bar{2}1$	1 Diffus
54·8	25·96	1916	1916	$10\bar{1}3$	3 1/2
56·4	26·77	2029	2029	$20\bar{2}0$	1/2—1
58·2	27·63	2151	2148	$11\bar{2}2$	5
58·7	27·90	2191	2185	$20\bar{2}1$	
63·0	29·99	2499	2504	0004	1/2—1
65·0	30·98	2649	2655	$20\bar{2}2$	1
66·9	31·91	2794	2799	β $20\bar{2}3$	1/2
69·7	33·29	3013	3011, 3018	1014, β $21\bar{3}1$	1 1/2
73·0	34·91	3275	3277	β $11\bar{2}4$	1/2
74·9	35·85	3446	3437	$20\bar{2}3$	2 1/2
76·4	36·58	3551	3550	$21\bar{3}0$	1/2
78·2	37·47	3700	3707	$21\bar{3}1$	3 1/2
82·1	39·39	4027	4016, 4038	$11\bar{2}4$, β $21\bar{3}3$	3 1/2
83·9	40·27	4179	4176	$21\bar{3}2$	1 1/2—2
86·8	41·70	4426	4420	$10\bar{1}5$	2 1/2
88·4	42·49	4562	4533, 4565	$20\bar{2}4$, $30\bar{3}0$	2
91·5	44·01	4828	4837	β $20\bar{2}5$	1/2
93·0	44·75	4957	4959	$21\bar{3}3$	3 1/2
95·6	46·03	5187	5191	$30\bar{3}2$	2 1/2
99·0	47·70	5470	5466, 5496	β $22\bar{4}2$, β $31\bar{4}1$	1/2—1
101·0	48·68	5640	5634	0006	0—1/2
102·1	49·22	5734	5755	β $30\bar{3}4$	0—1/2
104·5	50·41	5939	5941	$20\bar{2}5$	2 1/2

Tabelle 2. Linienverzeichnis für Ce_2O_3.
Cu-Strahlung. Kameradurchmesser: 57·85 mm.

$2d$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ in Graden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ ber.	Fläche	Intensität beob.
28·4	13·22	523	524	$10\bar{1}0$	2
29·5	13·76	566	559	β $10\bar{1}1$	1 1/2
31·4	14·70	644	646	0002	2
32·4	15·20	687	686	$10\bar{1}1$	5
42·2	20·05	1175	1170	$10\bar{1}2$	2 1/2
44·4	21·14	1301	1282	β $11\bar{2}0$	1
48·9	23·37	1574	1574	$11\bar{2}0$	3
49·6	23·72	1618	1610	β $10\bar{1}3$	1
etwa 53	25·45	1847	1807, 1840	β $11\bar{2}2$, β $20\bar{2}1$	1 Diffus
55·0	26·39	1976	1977	$10\bar{1}3$	3 1/2
56·8	27·28	2101	2098	$20\bar{2}0$	1
etwa 58·6	28·17	2229	2219, 2259	$11\bar{2}2$, $20\bar{2}1$	5
63·4	30·55	2583	2582	0004	1/2—1
65·4	31·54	2736	2744	$20\bar{2}2$	1
67·4	32·53	2892	2892	β $20\bar{2}3$	1/2
70·3	33·97	3122	3107, 3120	$10\bar{1}4$, β $21\bar{3}1$	1 1/2
75·5	36·54	3545	3551	$20\bar{2}3$	2 1/2
77·2	37·38	3686	3672	$21\bar{3}0$	0—1/2
79·0	38·26	3834	3833	$21\bar{3}1$	3
82·9	40·21	4170	4156, 4178	$11\bar{2}4$, β $21\bar{3}3$	3
84·6	41·05	4312	4317	$21\bar{3}2$	1 1/2
87·5	42·49	4563	4560	$10\bar{1}5$	2 1/2
89·3	43·38	4717	4680, 4720	$20\bar{2}4$, $30\bar{3}0$	2
92·5	44·96	4993	4994	β $20\bar{2}5$	1/2
94·0	45·70	5122	5124	$21\bar{3}3$	3 1/2
96·8	47·09	5364	5366	$30\bar{3}2$	2 1/2
100·6	48·97	5691	5684	β $31\bar{4}1$	1
102·0	49·67	5811	5810	0006	0—1/2
105·9	51·60	6140	6133	$20\bar{2}5$	2

Tabelle 3. Linienverzeichnis für Pr_2O_3.
Cu-Strahlung. Kameradurchmesser: 57·85 mm.

$2d$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ in Graden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ ber.	Fläche	Intensität beob.
29·0	13·42	539	533	$10\bar{1}0$	2
30·0	13·91	578	568	β $10\bar{1}1$	2
31·9	14·85	656	659	0002	2

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$2d$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ in Graden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ ber.	Fläche	Intensität beob.
32·8	15·30	696	697	$10\bar{1}1$	5
42·6	20·15	1187	1191	$10\bar{1}2$	2 1/2
44·5	21·09	1295	1301	β $11\bar{2}0$	1
49·4	23·52	1592	1598	$11\bar{2}0$	3
53·2	25·40	1840	1837, 1869	β $11\bar{2}2$, β $20\bar{2}1$	1 Diffus
55·6	26·59	2004	2015	$10\bar{1}3$	3 1/2
57·5	27·53	2136	2130	$20\bar{2}0$	1/2
59·3	28·42	2265	2256, 2295	$11\bar{2}2$, $20\bar{2}1$	5
64·3	30·90	2637	2634	0004	1/2—1
66·2	31·84	2783	2789	$20\bar{2}2$	1
71·1	34·26	3170	3168, 3170	$10\bar{1}4$, β $21\bar{3}1$	1
76·5	36·96	3612	3612	$20\bar{2}3$	2 1/2
79·9	38·62	3896	3892	$21\bar{3}1$	3 1/2
83·8	40·55	4226	4233, 4243	$11\bar{2}4$, β $21\bar{3}3$	3 1/2
85·7	41·49	4388	4386	$21\bar{3}2$	1 1/2
88·7	42·98	4648	4650	$10\bar{1}5$	2 1/2
90·3	43·77	4786	4765, 4793	$20\bar{2}4$, $30\bar{3}0$	2
95·3	46·25	5219	5210	$21\bar{3}3$	3

Tabelle 4. Linienverzeichnis für Nd_2O_3.
Cu-Strahlung. Kameradurchmesser: 57·40 mm.

$2d$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ in Graden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ ber.	Fläche	Intensität beob.
28·3	13·32	531	535	$10\bar{1}0$	2
29·0	13·67	559	569	β $10\bar{1}1$	2
31·3	14·82	654	656	0002	2
32·3	15·32	698	699	$10\bar{1}1$	5
42·0	20·16	1187	1191	$10\bar{1}2$	2
43·9	21·10	1296	1307	β $11\bar{2}0$	1/2
48·9	23·60	1602	1605	$11\bar{2}0$	3
52·7	25·49	1852	1841, 1876	β $11\bar{2}2$, β $20\bar{2}1$	1 Diffus
54·9	26·59	2004	2011	$10\bar{1}3$	4
56·8	27·54	2138	2140	$20\bar{2}0$	1
58·5	28·39	2261	2261	$11\bar{2}2$	5
59·0	28·64	2298	2304	$20\bar{2}1$	
63·3	30·78	2618	2624	0004	1/2—1
65·5	31·88	2790	2796	$20\bar{2}2$	1
70·7	34·47	3203	3159, 3184	$10\bar{1}4$, β $21\bar{3}1$	1

Tabelle 4 (Fortsetzung).

$2d$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ in Graden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ ber.	Fläche	Intensität beob.
75·7	36·97	3617	3616	$20\bar{2}3$	2 1/2
79·3	38·76	3920	3910	$21\bar{3}1$	3 1/2
83·0	40·61	4237	4229, 4253	$11\bar{2}4$, β $21\bar{3}3$	3
85·0	41·61	4410	4402	$21\bar{3}2$	1 1/2
87·6	42·90	4634	4635	$10\bar{1}5$	2 1/2
89·8	44·00	4826	4816	$30\bar{3}0$	1 1/2
94·6	46·40	5245	5222	$21\bar{3}3$	3 1/2
97·4	47·79	5486	5472	$30\bar{3}2$	2

Tabelle 5. Die Gitterdimensionen.

Formel	a in Å	c in Å	$\frac{c}{a}$	Dichte ber.	Dichte gef.
La_2O_3 . .	3·93	6·12	1·557	6·57	6·41[1], 6·48[2], 6·51[3], 6·53[4]
Ce_2O_3 . .	3·88	6·06	1·561	6·86	
Pr_2O_3 . .	3·85	6·00	1·558	7·07	6·87[3], 6·88[5], 7·07[1]
Nd_2O_3 . .	3·84	6·01	1·564	7·22	7·24[3]

Auswahl der richtigen Raumgruppe.

Da die Lauediagramme nicht vollkommen sind, muss die scheinbar holoedrische Symmetrie als zweifelhaft angesehen werden, und wir sind demnach gezwungen, sämtliche hexagonale und trigonale Raumgruppen zu untersuchen. Irgendwelche Abweichungen von voller hexagonaler Symmetrie können aber nur klein sein.

Eine Strukturuntersuchung der *C*-Modifikation, mit der V. M. Goldschmidt und Verfasser seit einiger Zeit beschäftigt sind, hat ergeben, dass die Metallatome und die Sauerstoffatome in der *C*-Kristallart untereinander nicht strukturelle Gleichwertigkeit besitzen. Es schien mir deshalb notwendig, bei der vorliegenden Strukturermittlung die Raumgruppendiskussion nicht durch die Voraussetzung zu beschränken, dass alle *La*-Atome und alle *O*-Atome gleichwertig seien.

---

[1] Brauner, Proc. Chem. Soc. **17**, 66 (1901).
[2] Nilson und Petterson, Ber. d. D. Chem. Ges. **13**, 1459 (1880).
[3] W. Prandtl, Ber. d. Chem. Ges. **55**, 692 (1922).
[4] Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) **21**, 196 (1874) und **39**, 289 (1883).
[5] C. v. Scheele, Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 326 (1898).

Die Intensitäten habe ich mittels des bekannten Ausdruckes

$$J \sim \frac{A^2 + B^2}{\sin^2 \cdot \frac{\vartheta}{2}} \cdot s \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos \frac{\vartheta}{2}}$$

berechnet. P. P. Ewald[1]) hat vorgeschlagen die Schwärzung proportional $|A + iB|$ statt dessen Quadrat zu setzen. In der letzten Zeit hat Waller[2]) diese Frage weiter untersucht und ist zu dem Ergebnis gelangt, dass bei Reflexion an grösseren Kristallen die Ewaldsche Formel die theoretisch richtigste wäre, bei Reflexion an kleineren Kristallen aber die Laue-Lorentzsche. Allerdings ist es in dem vorliegenden Fall fast gleichgültig, welche der beiden Methoden wir benutzen; es scheint doch, dass die Laue-Lorentzsche Berechnungsweise etwas bessere Übereinstimmung gibt als Ewalds.

Eine bei weitem wichtigere Rolle spielt für die Intensitätsberechnungen die Relation zwischen der Elektronenzahl und dem Streuungsvermögen der Atome. Früher war es allgemein üblich das Reflexionsvermögen proportional der Elektronenzahl zu setzen; mehrere Forscher haben aber gezeigt, dass dies in manchen Fällen zu sicherem Widerspruch mit den Beobachtungen führt. Sie behaupten, dass das Streuungsvermögen mit steigender Ordnungszahl verhältnismässig schneller ansteigt als die direkte Proportionalität mit den Elektronenzahlen angibt [beispielsweise Wyckoffs Beobachtungen an Cristobalit[3]]. Meine Intensitätsberechungen bestätigen Wykoffs Angaben, wenn es überhaupt berechtigt ist auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials derartige Schlussfolgerungen zu ziehen.

Es ist einleuchtend, dass diese Unsicherheiten der Schwärzungsformel die Raumgruppendiskussion in sehr hohem Grade erschweren.

Wir untersuchen zuerst den Fall, dass beide Metallatome untereinander gleichwertig sind, ebenso die drei Sauerstoffatome.

Folgende Raumgruppen besitzen 2- und 3-zählige Positionen[4]): C_{3i}^1, C_{3v}^2, D_3^1, D_3^2, D_{3d}^1, D_{3d}^3, C_{3h}^1, D_{3h}^1, D_{3h}^3, C_6^1, C_{6v}^1, C_{6h}^1, D_6^1 und D_{6h}^1.

Es genügt aber, die Raumgruppen C_{3v}^2, D_{3h}^3, C_{3h}^1 und D_3^2 zu

---

[1]) Physik. Zeitschr. **26**, 9 (1925).

[2]) Ann. d. Physik **79**, 261 (1926).

[3]) Amer. Journ. Science. **9**, 448 (1925) sowie Zeitschr. f. Krist. **62**, 189 (1925).

[4]) Nach den Tabellen: P. Niggli: Geometr. Kristallogr. des Diskont. 1919, sowie R. W. Wyckoff: The analytical expression etc. 1922. Da die Rhomboederbedingung nicht erfüllt ist, kommen keine rhomboedrische Raumgruppen in Betracht.

untersuchen, da die übrigen durch Spezialisierung aus diesen abgeleitet werden können.

Die Positionen dieser Raumgruppen sind:

	2-zählige	3-zählige
C^2_{3v}:	$(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u)$,	$(u\,u\,v)\,(0\,\bar{u}\,v)\,(\bar{u}\,0\,v)$
C^1_{3h}:	$(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar{u})$,	$(u\,v\,0)\,(v-u,\bar{u},0)\,(\bar{v},u-v,0)$
	$(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\bar{u})$,	$(u\,v\,\frac{1}{2})\,(v-u,\bar{u},\frac{1}{2})\,(\bar{v},u-v,\frac{1}{2})$
	$(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u})$,	
D^3_{3h}:	$(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar{u})$,	$(u\,u\,0)\,(0\,\bar{u}\,0)\,(\bar{u}\,0\,0)$
	$(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0)$,	$(u\,u\,\frac{1}{2})\,(0\,\bar{u}\,\frac{1}{2})\,(\bar{u}\,0\,\frac{1}{2})$
	$(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2})\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2})$,	
D^2_3:	$(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar{u})$,	$(u\,u\,0)\,(0\,\bar{u}\,0)\,(\bar{u}\,0\,0)$
	$(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u})$,	$(u\,u\,\frac{1}{2})\,(0\,\bar{u}\,\frac{1}{2})\,(\bar{u}\,0\,\frac{1}{2})$

Da die Sauerstoffatome wegen ihrer kleinen Atomnummer nur eine ganz untergeordnete Einwirkung auf die Schwärzung der Reflexionen ausüben, können die Intensitäten zunächst als eine Funktion nur von den Lagen der Metallatome betrachtet werden.

Durch Verlegung des Origo lassen sich die Positionen der Metallatome auf die folgenden drei Fälle zurückführen:

I. $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u)$

II. $(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar{u})$

III. $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u})$

Reflexe (hkl) wo $2h+k$ und $h+2k$ mit 3 teilbar ist, treten nur auf, wenn l gerade ist. Diese Erscheinung kann nur erklärt werden, wenn die Metallatome die Positionen der hexagonal dichtesten Kugelpackung einnehmen. Die obige kleine Tabelle zeigt, dass dies nur durch Fall III mit $u = \frac{1}{4}$ erreicht werden kann.

Fall III entspricht der Raumgruppe D^2_3. Durch die Beobachtung, dass $11\bar{2}3$, $11\bar{2}5$ und $11\bar{2}7$ keine sichtbaren Reflexionen geben, während die von 0006 noch wahrnehmbar ist, bestimmt man: $u = 0{\cdot}250 \pm 0{\cdot}010$.

Dieser Wert macht auch die zwei Möglichkeiten der Sauerstoffplazierung identisch; als Koordinaten dieser Atomart schreiben wir deshalb: $(v\,v\,0)\,(0\,\bar{v}\,0)\,(\bar{v}\,0\,0)$, wo der Parameter v noch unbestimmt ist.

Da die Schwärzung hauptsächlich von den Metallatomen geregelt wird, ist es verständlich, dass die Lagen der Sauerstoffatome nur mit Annäherung ermittelt werden können.

Auf Grund der Intensitätsverhältnisse der Prismenzone ergibt sich v ungefähr zu $\frac{5}{18}$. Tabelle 6 zeigt, dass dieser Wert für sämtliche

beobachtete Reflexionen durchgehend sehr gute Übereinstimmung gibt; doch sind einige schwer zu erklärende Widersprüche vorhanden, z. B. zwischen J_{0004} und $J_{20\bar{2}2}$ und zwischen $J_{10\bar{1}2}$ und $J_{11\bar{2}0}$. Die Ewaldsche Intensitätsformel liefert keine Verbesserung. Völlige Übereinstimmung wird nur erreicht, wenn man annimmt, dass die Metallatome mehr als 15-mal stärker als die Sauerstoffatome reflektieren (die Ordnungszahl ist ja 57 für *La*, 8 für *O*). Die so berechneten Schwärzungen sind gleichfalls in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Berechnete Intensitäten.

Fläche	Intensität			
	ber.			beob.
	I	II	III	
$10\bar{1}0$	5·5	6·2	3·6	2
0002	5·8	4·4	3·5	2
$10\bar{1}1$	24·5	36·1	18·4	5
$10\bar{1}2$	4·5	8·3	3·8	$2^1/_2$
$11\bar{2}0$	6·4	7·6	4·5	3
$10\bar{1}3$	7·2	10·6	5·4	$3^1/_2$
$20\bar{2}0$	1·1	2·2	1·0	$^1/_2 - 1$
$11\bar{2}2$	8·4	15·9	6·8	5
$20\bar{2}1$	6·1	9·0	4·6	
0004	1·2	2·8	1·0	$^1/_2 - 1$
$20\bar{2}2$	1·6	1·7	1·1	1
$10\bar{1}4$	1·4	1·6	0·9	$1^1/_2$[1]
$20\bar{2}3$	3·6	5·2	2·7	$2^1/_2$
$21\bar{3}0$	1·1	2·2	1·0	$^1/_2$
$21\bar{3}1$	6·5	9·8	4·9	$3^1/_2$
$11\bar{2}4$	4·1	4·8	2·9	$3^1/_2$[1]
$21\bar{3}2$	1·9	2·4	1·3	$1^1/_2 - 2$
$10\bar{1}5$	2·7	4·1	2·0	$2^1/_2$
$20\bar{2}4$	0·9	1·8	0·8	2
$30\bar{3}0$	1·8	3·7	1·4	
$21\bar{3}3$	5·0	7·7	3·8	$3^1/_2$
$30\bar{3}2$	3·4	3·2	2·4	$2^1/_2$
0006	0·6	0·4	0·4	$0 - ^1/_2$
$20\bar{2}5$	2·5	3·6	1·9	$2/^1_2$

I. $\frac{Me}{O} = \infty \qquad u = \frac{1}{4}$

II. $\frac{Me}{O} = \frac{27}{5} \qquad u = \frac{1}{4} \qquad v = \frac{5}{18}$

III. $\frac{Me}{O} = \frac{15}{1} \qquad u = \frac{1}{4} \qquad v = \frac{1}{4}$

[1] Koinzidenz mit β-Linien.

Es ist zu bemerken, dass die Reflexionen zusammengehörender positiver und negativer Formen nicht identische Intensität besitzen; der Unterschied beträgt aber höchstens wenige Prozente ($31\bar{4}1 = 2{\cdot}5$ und $43\bar{1}1 = 2{\cdot}7$), was mit den Beobachtungen des Lauediagramms übereinstimmt.

Für den Parameter v können die folgenden Grenzen angegeben werden: $v = 0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}05$.

Die Diskussion der Raumgruppen unter Voraussetzung gleichwertiger Atome hat also ergeben, dass nur eine Struktur imstande ist, die beobachteten Schwärzungen befriedigend wiederzugeben. Es ist die Raumgruppe D_3^2; die Atompositionen sind:

$$La\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{4})\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{3}{4}),\quad O\,(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,0)\,(0\,\tfrac{3}{4}\,0)\,(\tfrac{3}{4}\,0\,0).$$

Diese Struktur gibt die folgenden Atomabstände (für La_2O_3): $La - O = 2{\cdot}15$ Å und $O - O = 1{\cdot}70$ Å. Diese Zahlen scheinen sehr klein, wenn die Abstände als Summe der Atomradien respektive Ionenradien aufgefasst werden[1]).

Wir werden nun auch den Fall ungleichwertiger Atome untersuchen. Das Problem direkt anzufassen ist sehr schwierig. Wie bei der Diskussion gleichwertiger Positionen betrachten wir zuerst die Metallatome für sich, und es ergibt sich wieder, dass diese eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden.

Um die weiteren Intensitätsberechnungen überhaupt durchführen zu können, wollen wir zunächst voraussetzen, dass der Sauerstoff sich soweit bemerkbar macht, dass seine Streuungswirkung per Atom nicht unter $\frac{1}{15}$ des La-Atoms sei.

Da es nicht zu erwarten ist, bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Schwärzungen zu erhalten als die wir (Tabelle 6) gefunden haben, genügt es in der nächstfolgenden Diskussion nur solche Strukturen zu untersuchen, die gegenüber der oben beschriebenen irgendwelche Vorteile besitzen.

Wie ich früher erwähnt habe, scheinen die Atomabstände der Raumgruppe D_3^2 sehr klein.

Eine Struktur ist demnach wahrscheinlicher als D_3^2 falls sie grössere Atomabstände liefert und gleichzeitig mit den beobachteten Schwärzungen im Einklang steht.

Ich habe deshalb bei der Diskussion ungleichwertiger Atome die Raumgruppen herausgesucht, die grössere Atomabstände als D_3^2 geben

[1]) Geochem. Verteilungsgesetze VII. Vid. Akad. Skr. Math.-Nat. Kl., Nr. 2. Oslo 1926.

können. Für diese Strukturen wurden dann Intensitätsberechnungen ausgeführt.

Die ganzen, ziemlich umfangreichen Berechnungen hier wiederzugeben würde zu weit führen. Es wird nur in der folgenden Zusammenstellung versucht eine Übersicht zu geben.

Allerdings ist zu bemerken, dass die Widersprüche in vielen Fällen nicht sehr gross sind; die zu meiner Verfügung stehenden Diagramme waren aber so zahlreich und zeigten so übereinstimmende relative Schwärzungen, dass die gewonnenen qualitativen Aussagen betreffend der Intensitäten als sehr gut begründet angesehen werden müssen.

Wir unterscheiden zwischen drei Fällen von Ungleichwertigkeit:

Fall A: Die Metallatome sind untereinander gleichwertig, die Sauerstoffatome ungleichwertig.

Fall B: Die Metallatome sind ungleichwertig, die Sauerstoffatome aber untereinander gleichwertig.

Fall C: Sowohl die Metallatome als die Sauerstoffatome sind ungleichwertig.

Fall A.

Mögliche Raumgruppen sind: C_{3i}^1, D_3^2 und $D_{3d}^3 = C_{3i}^1$. C_{3i}^1 ist aber ein Speziallfall von D_3^2. Wir betrachten demnach nur D_3^2.

$$La\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{4})\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{3}{4})$$

O in a) $(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar{u}) + (0\,0\,0)$ oder b) $(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u)\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\bar{u}) + (0\,0\,0)$.

Mit den Sauerstoffatomen in a) und $u = \frac{1}{3}$ erhält man: $La - O = 2{\cdot}30$ Å und $O - O = 2{\cdot}04$ Å. Die folgende kleine Tabelle zeigt aber, dass die beobachteten Schwärzungen schlecht wiedergegeben werden.

Tabelle 7. Zur Raumgruppendiskussion.

Fläche	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
$10\bar{1}0$	0·9	2
0002	5·8	2
$10\bar{1}1$	26·2	5
$10\bar{1}2$	8·7	$2^1/_2$
$11\bar{2}0$	26·6	3

Nehmen die Sauerstoffatome die Positionen b) ein, findet man für $u = \frac{5}{8}$ $La - O = 2{\cdot}30$ Å. Die Intensitätsberechnungen ergeben aber, dass $J_{11\bar{2}0}$ vier- bis fünfmal grösser als $J_{10\bar{1}2}$ wird, während diese beiden Reflexionen in den Diagrammen etwa dieselbe Schwärzung aufweisen.

Fall B.

Sämtliche mögliche Raumgruppen sind Spezialfall der Raumgruppe C_3^1:

$$La\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{4})\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{3}{4})$$
$$O\,(x\,y\,z)\,(y-x,\bar{x},z)\,(\bar{y},x-y,z).$$

Es ist leicht einzusehen, dass auch die gefundene Struktur D_3^2 ein Spezialfall dieser Raumgruppe ist. Für $x = y = \frac{1}{4}$ und $z = 0$ gehen nämlich die 3-zähligen Positionen von C_3^1 in die 3-zähligen von D_3^2 über, und diese Werte der Parameter x, y, z machen eben die Atomabstände so gross wie sie bei dieser Raumgruppe überhaupt werden können.

Fall C.

I. Die Sauerstoffatome zerfallen in zwei Gruppen.

D_3^1, C_{3h}^1 und D_{3h}^1 sind mögliche Raumgruppen. Ihre 1- und 2-zähligen Positionen sind identisch.

$$La\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0)+(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}).$$

Für O liegen die 2-zähligen Positionen: $(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar{u})$, $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\bar{u})$ und $(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u})$ sowie die 1-zähligen Positionen: $(0\,0\,0)$, $(0\,0\,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2})$, $(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0)$ vor.

Sauerstoffatome in $(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar{u})+$ einer der 1-zähligen Positionen liefern $La - O = 2{\cdot}27$ Å. Für $10\bar{1}0$ und $10\bar{1}2$ wird aber eine allzu kleine Schwärzung berechnet. Die übrigen Plazierungsmöglichkeiten können nicht gleichzeitig $La - O > 2{\cdot}15$ A und $O - O > 1{\cdot}70$ Å machen.

II. Die Sauerstoffatome zerfallen in drei Gruppen.

Raumgruppe C_3^1 zeigt die allgemeinsten Koordinaten der 1-zähligen Lagen.

$$La\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0)+(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}).$$

O in drei der Lagen: $(0\,0\,u)$, $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)$, $(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u)$.

O in $(0\,0\,x)+(0\,0,\,x+\frac{1}{3})+(0\,0,\,x+\frac{2}{3})$ liefert $O - O = 2{\cdot}04$ Å und $La - O = 2{\cdot}30$ Å.

$J_{10\bar{1}0}$ erhält aber mit dieser Anordnung eine allzu kleine Intensität. (Man berechnet $J_{10\bar{1}0} = 0{\cdot}9$, während $J_{11\bar{2}0} = 26{\cdot}6$; die Beobachtungen zeigen $J_{10\bar{1}0} : J_{11\bar{2}0} = 2 : 3$.) Dasselbe gilt auch, wenn wir zwei der O-Atome in $(0\,0\,u)$ legen und das dritte in $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)$ oder $(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u)$.

Weitere Fälle können nicht in Betracht kommen.

Es ist mir also nicht gelungen, mit den gemachten Annahmen eine Struktur zu finden, die mit den beobachteten Schwärzungen im Einklang steht.

Ich folgere hieraus: Bei Annahme ungleichwertiger Atome gelingt es nicht eine Anordnung zu finden, die gegenüber der auf S. 145 ermittelten Struktur irgendwelchen Vorteil besitzt. Die unter Voraussetzung gleichwertiger Atome gefundene Struktur, Raumgruppe D_3^2, ist demnach höchst wahrscheinlich die richtige.

Bemerkung über ausgeführte optische Berechnungen an Lanthanoxyd.

Um die Richtigkeit der gefundenen Struktur zu kontrollieren und um die Positionen der Sauerstoffatome näher zu bestimmen, wurde eine Berechnung der Doppelbrechung für Lanthanoxyd nach der von W. L. Bragg[1]) an Kalkspath benutzten Methode ausgeführt. Herr Prof. Goldschmidt hat mich aber darauf aufmerksam gemacht, dass bei Kristallen mit relativ schwacher Doppelbrechung eine solche Berechnungsweise nur bedingte Gültigkeit beanspruchen kann, und zwar auf Grund folgender Überlegung. Wir berechnen bei dieser Methode die optische Anisotropie aus den Positionen der Atomschwerpunkte, ohne auf die spezielle Verteilungsweise der optisch wirksamen Elektronen einzugehen. Nach den Untersuchungen F. Rinnes[2]) an „optisch anomalen" Kristallen ergibt sich, dass auch bei solchen Kristallen merkbare optische Anisotropie auftreten kann, ohne dass dies in den Lagen der Atomschwerpunkte messbar zum Ausdruck kommt. Die folgenden Überlegungen seien daher nur mit allem Vorbehalt angeführt, hauptsächlich um zu zeigen, dass die von mir gefundene Atomanordnung nicht im Widerspruch zu den beobachteten optischen Daten steht. Für die Atomrefraktionen wurden folgende Zahlen vorausgesetzt: $R_{La} = 4{\cdot}9$[3]) und $R_O = 3{\cdot}3$[4]).

6 *La*-Atome und 9 Sauerstoffatome wurden in der Berechnung mitgenommen.

Tabelle 8. Optische Bestimmung des Parameters v bei La_2O_3.

v	ε	ω
0·25	1·70	1·78
0·26	1·74	1·77
0·27	1·77	1·72
Gefunden	1·75	1·77

[1]) Proc. Roy. Soc. London A, **105**, 370 (1924).

[2]) Zeitschr. f. Krist. **63**, 236 (1926).

[3]) E. Widmer, Zeitschr. f. Krist. **60**, 1 (1924). Die Molekularrefraktionen von $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ und $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ werden hier angegeben. Unter Voraussetzung R_{La} etwa gleich R_{Pr} und R_{Nd} findet man die obige Zahl.

[4]) W. L. Bragg, loc. cit.

Tabelle 8 zeigt, dass $v = 0{\cdot}26$ die beste Übereinstimmung gibt. Der röntgenographisch ermittelte Wert von v ist $0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}05$.

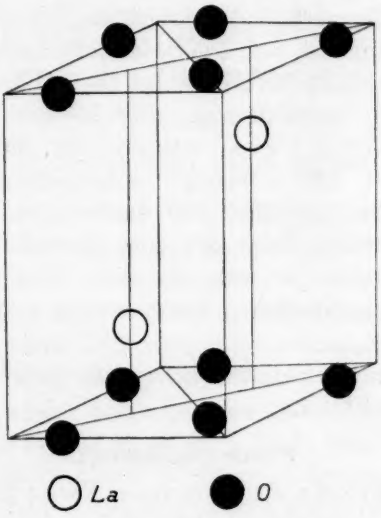


Fig. 1.

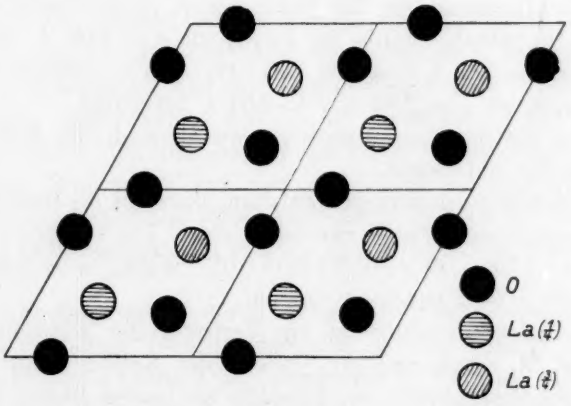


Fig. 2.

Diskussion der Struktur.

Die Elementarzelle ist in Fig. 1 abgebildet; Fig. 2 zeigt eine Projektion auf die Basisfläche. Die Raumgruppe D_3 ist trigonal-trapezoedrisch. Es geht aus den Figuren hervor, dass die Struktur ein Vertreter

der Schichtengitter, und zwar im Sinne V. M. Goldschmidt[1]), der Antischichtengitter (mit dem Kation als relativ polarisierbarem Bestandteil) ist.

Eben die vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basisfläche ist eine charakteristische Eigenschaft der Schichtengitter.

Jedes Metallatom ist von drei Sauerstoffatomen in demselben Abstand (2·10 Å bei Nd_2O_3 bis 2·15 Å bei La_2O_3) umgeben, jedes Sauerstoffatom von zwei Metallatomen. Der kleinste Abstand je zweier Sauerstoffatome beträgt 1·70 Å, während der Radius des Ions O in Koordinationsgittern 1·32 Å beträgt, entsprechend $O - O = 2{\cdot}64$ Å. Diese grosse Kontraktion lässt sich anscheinend nicht in einfacher Weise als eine direkte Folge der polarisierenden Kräfte erklären[2]). Verfasser hält es aber für wahrscheinlich, dass die Sauerstoffatome drei und drei zu irgendwelchen Komplexen zusammengebunden sind, etwa zu O_3^{6-}.

Der Abstand zweier Sauerstoffatome, die verschiedenen Komplexen angehören, beträgt 2·60 Å.

Zusammenfassung.

Die Kristallstrukturen der isomorphen Verbindungen La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3 und Nd_2O_3 wurden durch Pulveraufnahmen und Lauediagramme ermittelt. Sie kristallisieren in der trigonal-trapezoedrischen Symmetrieklasse. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle, die ein Molekül R_2O_3 enthält, wurde für La_2O_3 zu $a = 3{\cdot}93$ Å, $c = 6{\cdot}12$ Å, für Ce_2O_3 zu $a = 3{\cdot}88$ Å, $c = 6{\cdot}06$ Å, für Pr_2O_3 zu $a = 3{\cdot}85$ Å, $c = 6{\cdot}00$ Å und für Nd_2O_3 zu $a = 3{\cdot}84$ Å, $c = 6{\cdot}01$ Å berechnet.

Bei der Raumgruppendiskussion wurde auch der Fall ungleichwertiger Atome untersucht.

Die Intensitätsberechnungen ergaben, dass nur die Raumgruppe D_3^3 mit den beobachteten Daten vereinbar war. Die Positionen sind:

$R\,(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u})$, $O\,(v\,v\,0)\,(0\,\bar{v}\,0)\,(\bar{v}\,0\,0)$, wobei $u = 0{\cdot}250 \pm 0{\cdot}010$ und $v = 0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}05$ bestimmt wurden.

Die gefundene Struktur ist ein Vertreter der Antischichtengitter im Sinne V. M. Goldschmidt, indem die Kationen als besonders polarisierbare Bestandteile des Kristalls zu beiden Seiten des Sauerstoffnetzes angeordnet sind.

[1]) Geochem. Verteilungsgesetze VI. Vid. Akad. Skr. Math.-Nat. Kl. Nr. 1, S. 17. Oslo 1026.

[2]) Geochem. Verteilungsgesetze VII, S. 63.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität, 29. Juni 1926.

Die Struktur des kristallisierten Natriumhydrofluorids und die Gestalt des Ions HF_2^-.

Von

C. C. Andersen und **O. Hassel.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 26.)

In einer Arbeit von F. Rinne, H. Hentschel und J. Leonnardt[1]) aus dem Jahre 1923 wird die Struktur des $NaHF_2$ mit Hilfe der Vorstellungen über Ionengrösse theoretisch diskutiert und eine Struktur desselben analog derjenigen des $CsJCl_2$ abgeleitet. Das Pulverdiagramm des $NaHF_2$ (mit etwa 10% NaF) lässt sich unter Voraussetzung der Richtigkeit dieses Strukturtyps deuten, und die Verfasser bestimmen auf Grund dieses Diagramms die zwei röntgenographisch zu ermittelnden Grössen der Struktur: Kantenlänge des Grundrhomboeders und Abstand $H—F$ des HF_2^--Ions.

Obwohl die abgeleitete Struktur als wahrscheinlich richtig gelten musste, hielten wir es doch nicht für überflüssig, in Zusammenhang mit der Untersuchung anderer Hydrofluoride auch dieses näher zu untersuchen. Dabei haben wir uns im wesentlichen der Drehkristallmethode bedient, um die Identitätsperioden der wichtigsten kristallographischen Richtungen aus den „Schichtlinienabständen" nach der Polanyischen Gleichung direkt bestimmen zu können. Es gelang uns auch, Pulverdiagramme von $NaHF_2$ herzustellen, die keine Linien des NaF zeigten.

Die Drehdiagramme, deren Schichtlinienvermessungen nebst den daraus gewonnenen Identitätsperioden in der Tabelle 1, deren Indizierung in der Tabelle 2 wiedergegeben ist, wurden alle durch Aufnehmen eines und desselben Kristalles um die vier Hauptrichtungen gewonnen. Der Kristall, ein besonders schön ausgebildetes glasklares Rhomboeder, wurde durch Umkristallisieren des käuflichen Präparates gewonnen. Die Aufnahmen wurden mit Kupferstrahlung, $\lambda = 1{\cdot}54$ Å gemacht, Durchmesser der Kamera $= 5{\cdot}74$ cm. Es wurden um fol-

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie **58**, 629 (1923).

gende Richtungen des Wachstumsrhomboeders Aufnahmen angefertigt (die Indizierungen beziehen sich auf das Wachstumsrhomboeder): 1. Um die Rhomboederkante des Wachstumsrhomboeders [100]. 2. Um die kleine Flächendiagonale desselben [1$\bar{1}$0]. 3. Um die grosse Flächendiagonale desselben [110]. 4. Um die Raumdiagonale desselben [111].

Tabelle 1. Schichtlinienvermessungen und Identitätsperioden der vier Drehdiagramme, alle mit *Cu*-Strahlung. $\lambda = 1{\cdot}54$ Å. $2r = 5{\cdot}74$ cm.

Nr.	$2e$	cotg μ	cos μ	Identitätsp.	Identitätsp. im Mittel
		1. Diagramm um [100]:			
1	1·46	0·255	0·248	6·20	6·15
2	3·41	0·595	0·510	6·10	
		2. Diagramm um [1$\bar{1}$0]:			
1	2·87	0·500	0·449	3·44	
		3. Diagramm um [110]:			
1	1·83	0·320	0·306	5·02	5·05
2	4·35	0·760	0·606	5·08	
		4. Diagramm um [111]:			
1	0·65	0·114	0·113	13·61	
2	1·31	0·228	0·222	13·85	
3	2·04	0·356	0·337	13·78	13·84
5	3·79	0·660	0·552	13·90	

Aus der Länge der Identitätsperioden in der Richtung der grossen und der kleinen Flächendiagonale [110] und [1$\bar{1}$0] von 5·05 und 3·44 A.-E. würde sich, falls diese nicht unterteilt wären, die Länge der Rhomboederkante zu 3·05 Å berechnen. Da nun die tatsächliche Periode der Rhomboederkante gleich 6·15 Å gefunden wurde, heisst dies, dass die beiden Flächendiagonalen des Wachstumsrhomboeders halbiert, das Rhomboeder selbst also flächenzentriert ist. Der Polkantenwinkel dieses Wachstumsrhomboeders berechnet sich aus der Länge der Perioden [100] und [110] zu $2 \cdot 34° 48'$, aus der Länge der Perioden [100] und [1$\bar{1}$0] zu $2 \cdot 34° 0'$, also im Mittel $= 68° 48'$. Aus diesen Daten kann man nun die Raumdiagonale des Rhomboeders berechnen, und bekommt dafür 13·98 Å, während oben gefunden wurde 13·84 Å. Anstatt unsere Indizierungen auf dieses grössere, vierfach primitive

Rhomboeder zu beziehen, ziehen wir es vor, das einfach primitive Rhomboeder, dessen Rhomboederkante in der Richtung der früheren „grossen" Flächendiagonale fällt und also die Länge 5·05 Å hat, als Elementarkörper zu wählen, und im folgenden sind sämtliche Indizes auf dessen Achsenkreuz bezogen. Für den Polkantenwinkel dieses neuen Rhomboeders folgt aus den oben gefundenen Daten der Wert $\alpha = 40° 2'$. Das Volumen berechnet sich zu 48·0 Å^3, und da die Dichte des Salzes gleich 2·08 gefunden wurde, folgt für die Zahl der Molekeln im Elementarkörper der Wert:

$$n = \frac{48{\cdot}0 \cdot 2{\cdot}08}{62{\cdot}0 \cdot 1{\cdot}65} = 0{\cdot}98 \text{ also } 1.$$

Mit dem Wert 5·05 für die Rhomboederkante und dem Winkel von $40° 2'$ lautet die quadratische Form für Kupferstrahlung ($\lambda = 1{\cdot}54$ Å):

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0691\,(h^2 + k^2 + l^2) - 0{\cdot}0599\,(hk + kl + hl).$$

Nach dieser quadratischen Form wurden die Drehdiagramme durchindiziert und das Ergebnis in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. 1. Drehdiagramm um die Raumdiagonale [111]. $\lambda = 1{\cdot}54$ Å. $2r = 5{\cdot}74$ cm.

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	$\frac{\vartheta}{2}$ Min.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indiz.	Intens.
a) Äquator:						
4·80	24	0	0·407	0·400	$1\bar{1}0\,\beta$	mst.
5·36	26	54	0·453	0·445	$1\bar{1}0$	s. st.
8·82	44	6	0·708	0·695	$\bar{2}11\,\beta$	schw.
10·11	50	35	0·772	0·771	$\bar{2}11$	mst.–st.
10·74	53	42	0·806	0·801	$2\bar{2}0\,\beta$	schw.
12·58	62	54	0·890	0·890	$2\bar{2}0$	st.
b) Erste Schichtlinie:						
3·00	15	17	0·263	0·263	100	schw.
c) Zweite Schichtlinie:						
3·08	16	7	0·277	0·280	110	s. st.
6·27	31	40	0·525	0·526	200	mst.–st.
8·69	43	30	0·688	0·688	$2\bar{1}1$	mst.
13·82	68	25	0·929	0·934	$3\bar{1}0$	mst.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	Min.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indiz.	Intens.
			d) Dritte Schichtlinie:			
5·47	28	30	0·477	0·475	201	mst.
10·48	52	—	0·788	0·790	300	schw.
13·20	64	35	0·903	0·905	$3\bar{1}1$	schw.
			e) Vierte Schichtlinie:			
9·12	45	30	0·713	0·715	301	s. schw.
			f) Fünfte Schichtlinie:			
3·13	22	20	0·380	0·378	221	s. st.
6·78	35	50	0·585	0·584	131	mst.
9·57	47	25	0·736	0·737	302	st.

2. Diagramm um die Rhomboederkante 100.

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	Min.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indiz.	Intens.
			a) Äquator:			
2·98	14	54	0·257	0·263	100	schw.
3·31	16	33	0·284	0·280	110	st.
5·38	26	54	0·452	0·445	$1\bar{1}0$	mst.
5·79	28	42	0·480	0·475	201	mst.
6·40	32	—	0·530	0·525	200	mst.
9·53	42	21	0·673	0·683	$2\bar{1}0$	mst.
12·63	63	9	0·892	0·891	$2\bar{2}0$	schw.
13·72	68	36	0·930	0·932	$3\bar{1}0$	schw.
14·94	74	42	0·964	0·967	401	schw
			b) Erste Schichtlinie:			
2·80	16	25	0·283	0·280	110	st.
4·12	22	25	0·381	0·378	221	mst.
5·18	27	—	0·454	0·445	$1\bar{1}0$	mst.
5·60	28	58	0·484	0·475	201	schw.
7·14	36	10	0·590	0·584	311	mst.
8·08	40	40	0·652	0·648	331	mst.
8·79	44	—	0·695	0·683	$2\bar{1}0$	mst.
10·19	50	33	0·772	0·771	$\bar{2}11$	mst.
10·51	52	10	0·790	0·785	214	mst.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	$\frac{\vartheta}{2}$ Min.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indiz.	Intens.
			c) Zweite Schichtlinie:			
2·55	21	55	0·373	0·378	221	st.
4·70	28	35	0·479	0·475	201	st.
5·70	32	—	0·532	0·525	200	mst.
8·69	43	45	0·691	0·683	$2\bar{1}0$	schw.
9·68	47	45	0·740	0·737	302	schw.
10·75	51	55	0·787	0·785	214	schw.

3. Diagramm um die kleine Flächendiagonale $1\bar{1}0$.

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	$\frac{\vartheta}{2}$ Min.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indiz.	Intens.
			a) Äquator:			
1·96	9	48	0·170	0·164	111	mst.
3·40	17	—	0·292	0·280	110	st.
4·01	20	3	0·343	0·339	211	schw.
4·60	23	—	0·391	0·378	221	mst.
5·08	25	24	0·429	0·422	322 β	schw.
5·72	28	36	0·479	0·469	322	mst.
6·46	32	18	0·535	0·526	200	mst.
7·27	36	21	0·592	0·584	311	mst.
3·08	15	24	0·265	0·263	100	schw.
8·18	40	54	0·655	0·648	133	mst.
8·51	42	33	0·676	0·678	422	schw.
10·17	50	51	0·775	0·771	$\bar{2}11$	schw.–mst.
10·50	52	30	0·793	0·793	300	schw.
13·41	67	3	0·921	0·917	522	mst.
13·92	69	36	0·938	0·938	644	mst.
			b) Erste Schichtlinie:			
1·57	15	15	0·263	0·263	100	schw.
2·08	16	35	0·285	0·280	110	st.
3·89	23	—	0·391	0·378	221	st.
4·88	27	—	0·454	0·445	$1\bar{1}0$	st.
5·33	28	45	0·481	0·475	201	st.
7·52	38	5	0·616	0·610	433	schw.
8·77	43	55	0·694	0·688	$2\bar{1}1$	mst.
8·48	42	40	0·678	0·682	$2\bar{1}0$	schw.
9·59	47	20	0·735	0·737	302	mst.
10·53	51	50	0·786	0·785	214	schw.
11·00	53	55	0·808	0·810	431	mst.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

4. Diagramm um die Rhomboederkante des Wachstumsrhomboeders [11$\bar{1}$].

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	Min.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indiz.	Intens.
			a) Äquator:			
3·40	17	—	0·292	0·280	110	st.
4·84	24	12	0·410	0·400	1$\bar{1}$0 β	schw.
5·41	27	3	0·454	0·445	1$\bar{1}$0	mst.
6·87	34	21	0·564	0·560	220	s. schw.
8·84	44	12	0·697	0·688	2$\bar{1}$1	schw.-mst.
12·52	62	36	0·888	0·891	2$\bar{2}$0	schw.
			b) Erste Schichtlinie:			
1·42	9	35	0·172	0·164	111	mst.
2·83	15	45	0·271	0·263	100	schw.
4·41	23	5	0·392	0·378	221	st.
5·62	28	45	0·481	0·475	201	mst.
7·20	36	20	0·592	0·584	311	schw.
8·16	40	50	0·654	0·648	331	schw.
8·55	42	45	0·679	0·681	2$\bar{1}$0	schw.
9·60	43	5	0·743	0·737	302	mst.
10·48	52	10	0·790	0·785	214	schw.
13·19	65	12	0·908	0·905	3$\bar{1}$1	s. schw.
13·68	67	22	0·923	0·917	5$\bar{2}$2	s. schw.
			c) Zweite Schichtlinie:			
1·43	16	40	0·287	0·280	110	st.
2·81	20	20	0·347	0·339	211	s. schw.
4·71	27	—	0·454	0·445	1$\bar{1}$0	mst.-st.
6·00	32	15	0·533	0·525	200	mst.
7·44	38	20	0·620	0·610	433	s. schw.
8·78	44	5	0·696	0·688	2$\bar{1}$1	schw.
10·07	49	35	0·751	0·756	442	s. schw.
10·31	50	40	0·773	0·771	$\bar{2}$11	schw.
11·13	54	5	0·810	0·810	431	schw.-mst.

Berücksichtigt man, dass die Rhomboederbedingung erfüllt ist, und dass die Basis in erster Ordnung auftritt, so stehen von sämtlichen von vornherein möglichen Raumgruppen nur noch die Gruppen: C_{3i}^1, C_{3i}^2, C_{3v}^5, D_3^1 und D_{3d}^1 zur Diskussion. Wir brauchen für das *Na* eine einzählige Lage, für das *H* eine ebensolche und endlich für die beiden

F entweder eine zweizählige oder zwei einzählige Lagen. In den Raumgruppen C_3^4 und C_{3v}^5 gibt es ausser der einzähligen Lage $[u\,u\,u]$ nur noch dreizählige Lagen, die Struktur enthält also drei Parameter, und die beiden F sind ungleichwertig. Sehen wir von dieser Möglichkeit ab, betrachten also die Raumgruppen C_{3i}^2, D_3^7 und D_{3d}^5, so gibt es hier überall die zwei einzähligen Lagen $[[0\,0\,0]]$ und $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$ und eine zweizählige Lage $u\,u\,u$ und $[\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u}]$. Die einzige Möglichkeit bleibt also die, die Na und H in $[0\,0\,0]$ und $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$ zu bringen, und die beiden F als gleichwertig in $[u\,u\,u]$ und $[[\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u}]]$. Wie man bemerkt, führt uns also die Diskussion eindeutig entweder auf die oben erwähnte dreiparametrige Struktur, oder auf die letzte einparametrige. Wir setzen voraus, dass die letzte höhersymmetrische die tatsächliche ist, und versuchen den Parameter u zu bestimmen.

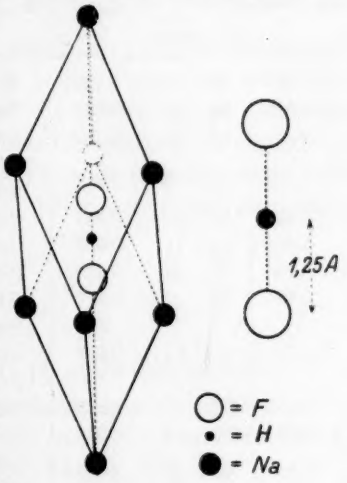


Fig. 1.

Zu diesem Zwecke haben wir erstens für jede einzelne Reflexion eine Intensitätsschätzung vorgenommen, wobei die sämtlichen Drehdiagramme berücksichtigt wurden, ausserdem haben wir versucht, Pulverdiagramme herzustellen, die keine der Linien des NaF enthielten. Es gelang uns dies, als wir das fein gepulverte Salz mit viel Kollodiumlösung ausrührten, wobei es anscheinend gelöst wurde, und beim Eintrocknen die ganz zähe Flüssigkeit in einer Kapillare erstarren liessen. Es hat hier offenbar ein Wiederauskristallisieren des gelöst gewesenen Salzes stattgefunden, denn bei der Aufnahme dieser Stäbchen wurden Diagramme erhalten, die etwas verbreitete Linien enthielten, also die Interferenzen ganz kleiner Kristalle darstellten, während keine Linien des im Ausgangsmaterial sicher nur bis zu ein paar Prozent vorhandenen NaF beobachtet wurden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist natürlich die Verbreiterung der Linien. Wir geben in der Tabelle 3 die Vermessung dieser Pulverdiagramme (im Mittel) sowie eine Schätzung der betreffenden Intensitäten wieder. In der nächstletzten Kolonne ist die Intensität, welche aus den Drehdiagrammen für dieselbe Reflexion bestimmt wurde, angegeben.

Man sieht, dass im grossen ganzen die aus den Drehdiagrammen (Int. 2) gewonnenen Intensitäten mit den aus den Pulverdiagrammen gewonnenen übereinstimmen, wenigstens der Reihenfolge nach. Aus

diesen, sowie besonders deutlich aus dem Drehdiagramm um [111] ist ersichtlich, dass sämtliche Interferenzen mit $h+k+l=0$, 2 und 5 stark, diejenigen mit $h+k+l=1$ und 4 schwach sind. In der Tat folgt für die Strukturamplitude mit den oben angegebenen Atompositionen:

$$A = Na + F(e^{2\pi(h+k+l)ui} + e^{-2\pi(h+k+l)ui})$$
$$= Na + 2F\cos 2\pi(h+k+l)u\,.$$

Tabelle 3. Pulverdiagramm von $NaHF_2$ mit Cu-Strahlung aufgenommen. $2r = 5{\cdot}746$ cm[1]).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	$\frac{\vartheta}{2}$ Min.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indiz.	Intens.	Intens. (2)	Intens. ber.
2·03	10	7	0·176	0·164	111	10	mst.	61
3·07	15	18	0·264	0·252	β 110	15	—	—
3·38	16	51	0·290	0·280	110	100	st.	970
4·07	20	17	0·347	0·339 0·340	211 β 221	15	s. schw.–schw. —	8 —
4·57	22	47	0·387	0·378	221	80	st.	259
4·85	24	11	0·409	0·400	$\beta\,1\bar{1}0$	10	—	—
5·13	25	39	0·433	0·427	β 201	5	—	—
5·38	26	49	0·451	0·445	$1\bar{1}0$	70	mst.–st.	735
5·72	28	31	0·477	0·469 0·475 0·473	322 201 β 200	60	mst. mst. —	— 137 —
6·45	32	9	0·532	0·526	200	50	mst.	298
6·88	34	18	0·564	0·560	202	5	s. schw.	15
7·26	36	11	0·590	0·583 0·584	β 331 311	50	— mst.	— 345
7·70	38	23	0·621	0·610 0·619	433 $\beta\,2\bar{1}1$	10	schw.–s. schw. —	— —
8·16	40	41	0·652	0·648	331	20	schw.–mst.	145
8·52	42	28	0·674	0·678	422	10	schw.	9
8·80	43	50	0·693	0·688	$2\bar{1}1$	20	schw.	180
9·57	47	42	0·739	0·737	320	25	mst.	287
10·00	49	51	0·764	0·756	442	5	s. schw.	108
10·18	50	45	0·774	0·771	$\bar{2}11$	10	mst.	231
10·43	51	59	0·788	0·785	214	20	schw.	155
10·87	54	11	0·811	0·810	431	20	mst.	11

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Eine neue Drehaufnahme um [111], die in einer hohen Kamera aufgenommen wurde, ergab, dass die Interferenzen mit $h+k+l=6$ sehr schwach, die mit $h+k+l=7$ sehr kräftig sind, und lässt sich am besten mit $u=0{\cdot}410$ in Einklang bringen. Ein Pulverdiagramm von $NaHF_2$ und $NaCl$ bestätigte unter Voraussetzung von $a=40°\,2'$ den Wert $r=5{\cdot}05$ Å, wie es auch aus Tabelle 3 folgt (Korrektur der $\frac{\vartheta}{2}$-Werte $=25'$).

Sie ist also für gleiche Indizessumme $h + k + l$ konstant. Nehmen wir sowohl *Na* wie *F* einfach geladen an, so folgt:

$$A = 10 + 20 \cos 2\pi (h + k + l) u .$$

Will man erreichen, dass die oben erwähnte experimentell gesicherte Reihenfolge der Intensitäten für die einzelnen $h + k + l$-Werte durch diesen Strukturfaktor tatsächlich realisiert wird, so muss $u > 0{\cdot}400$ sein. Es folgt aus der nicht unbeträchtlichen Intensität der (300) Reflexion eines Drehdiagrammes im Verhältnis zu (200), dass u nicht viel grösser als 0·410, unter keinen Umständen grösser als 0·417 sein kann. Für $u = 0{\cdot}417 \left(= \frac{5}{12}\right)$ hätten sämtliche Interferenzen mit $h + k + l = 4$ die Intensität 0, was in deutlichem Widerspruch mit den Röntgenogrammen ist. Wir haben also den Parameter zwischen 0·400 und 0·417 zu wählen. Sucht man die bestmögliche Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Intensitäten zu erreichen, wird man einen Wert wählen müssen, der von 0·410 nicht allzu verschieden ist. In der Tabelle 3 sind die für diesen Parameter nach der Formel:

$$I = A^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{L \cos \cdot \frac{\vartheta}{2}} H$$

(A = Amplitude, L = Lorentzfaktor, H = Häufigkeitsfaktor)

berechneten Intensitäten in der letzten Kolonne noch eingetragen.

In der Figur ist das Grundrhomboeder gezeichnet worden, sowie das Ion HF_2^-. Der Abstand $H—F$ ist $0{\cdot}09 \cdot 13{\cdot}8 = 1{\cdot}25$ Å.

Oslo, Chemisches Institut der Universität.

2. Juli 1926.

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil B, Heft 3, Lieferung 202 (Urban & Schwarzenberg, Berlin). M. 9.30.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Band II, Teil 2, Heft 4, Lieferung 205 (Urban & Schwarzenberg, Berlin). M. 8.70.

Abridged Scientific Publications, Volume IX, 1925 (Eastman Kodak Company, Rochester New York, U. S. A.).

Brunswig, Das rauchlose Pulver, Die Explosivstoffe, 8. Heft (Walter de Gruyter & Co., Berlin). Geh. M. 22.—, geb. M. 24.—.

Franck-Jordan, Struktur der Materie, Band III (Julius Springer, Berlin). Geh. M. 19.50, geb. M. 21.—.

Fourth annual Report of the Safety in Mines research board. The health advisory committee (Majestys Stationery Office, London).

Fünftes Geschäftsjahr 1924/25 (Wärmetechnische Beratungsstelle der deutschen Glasindustrie, Frankfurt a. M., Gutleutstr. 8).

Hofmann, Grundzüge der Körperlehre (Emil Pahl, Dresden). Geb. M. 4.50.

Kolthoff-Furman, Potentiometric Titrations (Chapman & Hall, 11 Henrietta Street, Covent Garden, London W. C. 2.

Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse (Theodor Steinkopff, Dresden). Geh. M. 12.—, geb. M. 14.—.

Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Lieferung XI (Georg Thieme, Leipzig). M. 17.10.

Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Lieferung XII (Georg Thieme, Leipzig). M. 17.45.

Rose, H., Das Hafnium, Sammlung Vieweg, Heft 86 (Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig). Geh. M. 3.75.

Safety in Mines, Paper Nr. 25 (Majestys Stationery Office, London).

Scientific Papers of the bureau of standards, Nr. 527 (Washington Government Printing Office).

Scientific Papers of the bureau of standards, Nr. 529 (Washington Government Printing Office).

Spek-Weber, Protoplasma, Band 1, Heft 1 (Gebr. Borntraeger, Berlin). M. 14.—.

Technologic papers of the bureau of standards, Nr. 316 (Washington Government Printing Office).

Technologic papers of the bureau of standards, Nr. 317 (Washington Government Printing Office).

Ukrainisches chemisches Journal, Band 2, Heft 2 (russisch).

Weissberger, Grundriss der organischen Chemie (Johann Ambrosius Barth, Leipzig). Geh. M. 5.70, geb. M. 6.50.

Das räumliche Diagramm des Dreistoffsystems $NaOH$–$NaCl$–H_2O.

Von

A. v. Antropoff und W. Sommer.

Dissertation von W. Sommer, Technische Hochschule Karlsruhe, 1925.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 26.)

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung. — II. Schmelzdiagramme. A. Die 3 binären Systeme: 1. $NaCl$—$NaOH$. 2. $NaOH$—H_2O. 3. $NaCl$—H_2O. B. Das ternäre System $NaOH$—$NaCl$—H_2O. 1. Theoretischer Teil. 2. Experimenteller Teil. — III. Die Isobaren. A. Theoretischer Teil. B. Die binären Systeme. C. Das ternäre System. — IV. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Während vollständige Diagramme für Dreistoffsysteme ohne flüchtige Komponenten besonders unter den Metallegierungen in grösserer Zahl bekannt sind, gab es, als diese Untersuchung begonnen wurde, kein Dreistoffsystem, ja kaum ein Zweistoffsystem mit einer flüchtigen Komponente, deren Diagramme vollständig bekannt waren. Das ist verständlich, da die experimentellen Schwierigkeiten durch die flüchtige Komponente bedeutend erhöht werden, und die Gleichgewichte in verschiedenen Gebieten auch praktisch vom Druck abhängig werden.

Eine eingehende Untersuchung des auch praktisch sehr wichtigen Dreistoffsystems $NaOH$—$NaCl$—H_2O geschah zuletzt im wasserreichen Gebiet und bei Temperaturen unter 180° durch A. v. Antropoff und A. Marcau[1]). In der vorliegenden Arbeit ist die Lücke des Schmelzdiagramms der wasserärmeren Systeme bei höheren Temperaturen und der Siedekurve in diesem Gebiet ausgefüllt worden, wobei es von besonderem Interesse war festzustellen, in welcher Weise sich der Übergang vom Mischkristallsystem $NaOH$—$NaCl$ mit Übergangspunkt zum eutektischen System ohne Mischkristalle durch Zunahme des Wasser-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 457 (1924) und Dissertation A. Marcau, Karlsruhe 1923 (dort auch Übersicht über die bisherige Literatur).

gehalts vollzieht. Auch konnte der Verlauf der theoretisch vorausgesagten zweiten Siedekurve festgestellt werden.

Während der Ausführung dieser Untersuchungen wurden auch die Arbeiten von G. Morey und C. Fenner[1]) über das System K_2SiO_3—SiO_2—H_2O bekannt. Die theoretischen Möglichkeiten in solchen Systemen wurden mit Hilfe des thermodynamischen Potentiales besonders durch F. A. H. Schreinemakers[2]) aufgeklärt.

II. Die Schmelzdiagramme.

A. Die binären Systeme.

Es seien nun zuerst die Schmelzdiagramme der drei binären Systeme $NaCl$—$NaOH$, $NaOH$—H_2O und $NaCl$—H_2O dargestellt.

Bei den Untersuchungen gelangten zur Verwendung $NaCl$ pur. p. a. von Merck, das sich als rein erwies und $NaOH$ pur. p. a. e natrio von Merck, das durchschnittlich 1·5 bis 3% Na_2CO_3 und 2 bis 4% H_2O enthielt. Andere Verunreinigungen waren nicht nachzuweisen. Substanzen mit mehr als 3% Karbonat wurden zu den Versuchen nicht verwendet. Über den Einfluss des Karbonatgehaltes auf die Versuchsresultate vgl. man S. 181.

1. Das binäre System $NaCl$—$NaOH$.

Das System $NaCl$—$NaOH$ ist vor uns schon von G. Scarpa[3]) untersucht worden (Fig. 1, S. 164). Es entspricht dem Mischkristalltypus 3a nach Roozeboom[4]). $NaCl$ und $NaOH$ bilden zwei Arten von Mischkristallen mit einer Mischungslücke und einem Übergangspunkt. Ausserdem besitzt die eine Komponente ($NaOH$) einen Umwandlungspunkt in der festen Phase, dessen Temperatur durch den Zusatz der zweiten Komponente herabgedrückt wird. Eine Nachprüfung dieses Diagramms schien uns wünschenswert, da es das Ausgangsgebiet für die Untersuchung des ternären Systems bei hohen Temperaturen bilden sollte.

Die Durchführung der Versuche erfolgte in einem senkrecht stehenden elektrischen Ofen, in dem ein Silbertiegel von 4 cm Durchmesser und 16 cm Höhe stand.

Als Abschluss diente ein Kupferdeckel mit Zu- und Ableitungsrohr für Stickstoff und einer Öffnung zur Einführung des Thermoelements.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1173 (1917).

[2]) In einer Folge von Aufsätzen: Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, **21**—**23** (1912/13).

[3]) R. A. L. (5) **24**, I, 957 (1915).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 383 (1899).

Als Thermoelement fand ein Silber-Nickelelement von 0·5 mm Durchmesser Verwendung, dessen Lötstelle wie bei Scarpa ungeschützt in die Schmelze eintauchte. Die freien Enden wurden auf $\pm 0°$ C gehalten und die Temperaturen auf einem Millivoltmeter von Siemens & Halske abgelesen. Die Eichung erfolgte bei 100° (H_2O-Dampf), 232° (*Sn*), 444·5° (Schwefeldampf), 630° (*Sb*) und 800° (*NaCl*) und wurde öfters kontrolliert. Die Verwendung von *NaCl* als Fixpunkt ist nach W. White[1]) gut möglich; er bestimmte dessen Schmelzpunkt zu $800 \pm 1°$ C. Der Knick beim Erstarren des *NaCl* ist scharf und zeigt fast keine Unterkühlung.

Über den Angriff des geschmolzenen *NaOH* auf Silber findet sich die Angabe[2]), dass oberhalb 500° auch in Stickstoffatmosphäre eine plötzliche Korrosion stattfindet. Dies konnte nicht bestätigt werden. Wohl aber war hier und bei den ternären Systemen ein allmählicher Angriff festzustellen. Die Schmelze wurde durch kolloidal verteiltes Silber oder Silberoxyd blauschwarz gefärbt, der Tiegel nahm bei jedem Versuch um einige Milligramm an Gewicht ab. Jedoch ist dies sicher auch zum Teil auf die Zerstäubung des Silbers bei hohen Temperaturen zurückzuführen; das nicht in die Schmelze hinabreichende Thermoschutzrohr z. B. (Porzellan bzw. Glas) wurde durch das kolloidale Silber gelb gefärbt. Die eintauchenden Drähte des Thermoelements werden bei hohen Temperaturen angegriffen. Der Silberdraht wird merklich dünner, während der Nickeldraht sich mit einer schwarzen Schicht überzieht und brüchig wird. Ein Einfluss auf die Thermokraft tritt jedoch erst nach langem Gebrauch ein. Die Silbertiegel wurden mit der Zeit undicht und brüchig, wobei eine sehr starke Kornvergrösserung stattgefunden hatte.

Es wurde mit je 25 g Substanz gearbeitet und von 10 zu 10% das Diagramm aufgenommen. Das Natriumhydroxyd wurde vorher durch einstündiges Überleiten von trockenem, reinem Stickstoff bei etwa 500° getrocknet. In Fig. 1 sind die Ergebnisse zusammen mit den Scarpaschen eingetragen. Die zugehörigen Zahlen befinden sich in Tabelle 1. Im Diagramm sind die von uns gefundenen Kurven ausgezogen, die von Scarpa gestrichelt.

Die eingeklammerten Werte sind von Scarpa. Die in der Tabelle enthaltenen Werte sind Mittelwerte. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 2°$ C.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 305, 331 (1911).

[2]) G. Scarpa, R. A. L. (5) **24**, I, 738 (1915); M. Le Blanc und L. Bergmann, Ber. **42**, 4728 (1909); G. v. Hevesy, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 672 (1910).

Tabelle 1. System *NaCl—NaOH.*

% *NaOH*[1]	% *NaCl*	Beginn der Kristallisation [Kurve *ADB*]		Haltepunkt [*DL*]		Ende der Kristallisation [*KB*]		Umwandlungspunkt [*KFU*]		Eutektikum bei [*HFM*]	
100·0	0·0	322	(310)	—	(310)	—	—	303	(290)	—	—
95·0	5·0	325	—	—	—	321	—	289	—	182	—
90·0	10·0	326	(330)	—	(330)	321	(312)	277	(270)	178	(155)
85·0	15·0	330	—	—	—	325	—	252	—	190	—
80·0	20·0	335	(345)	—	(345)	329	(315)	237	(240)	169	(160)
70·0	30·0	356	(360)	—	(360)	340	(318)	186	(185)	173	(160)
60·0	40·0	360	(418)	—	(360)	342	(320)	—	—	165	(150)
50·0	50·0	504	(505)	360	(360)	347	(335)	275	—	170	(160)
40·0	60·0	580	(580)	360	(358)	348	—	319	—	159	(150)
30·0	70·0	644	(675)	358	(358)	—	—	—	—	159	(160)
20·0	80·0	699	(720)	357	(350)	—	—	—	—	167	(150)
10·0	90·0	752	(770)	357	(348)	—	—	—	—	164	—
0·0	100·0	798	(806)	—	—	—	—	—	—	—	—

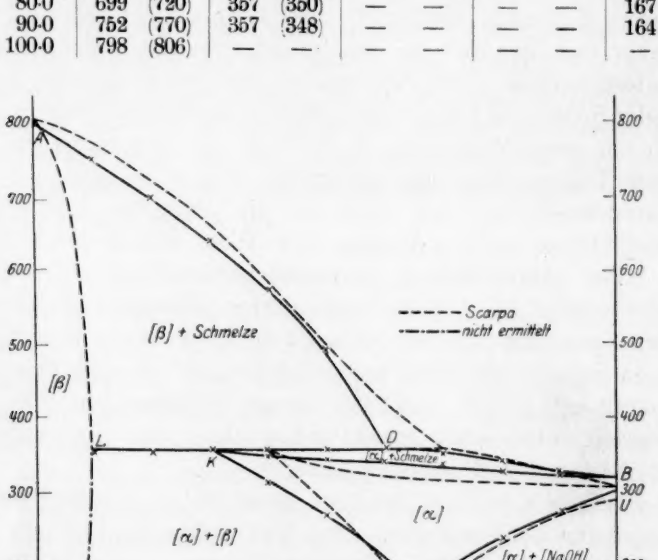


Fig. 1. Das binäre System *NaCl—NaOH.*

Im Wesentlichen stimmt das von uns gefundene Diagramm mit dem Scarpaschen überein. Der Schmelzpunkt des *NaOH* wird in

[1]) Sämtliche Angaben dieser Arbeit bedeuten Gewichtsprozente.

der Literatur sehr verschieden angegeben. Am genauesten bestimmte ihn wohl v. Hevesy[1]) zu 318·4 ± 0·2°. Scarpa fand 310°. B. Neumann und E. Bergve[2]) 300°. Den Umwandlungspunkt fand v. Hevesy zu 299·5° C, während ihn Scarpa mit 290° angibt. Zwischen den Tabellen von v. Hevesy und seinem Diagramm findet sich keine Übereinstimmung (wohl infolge Druckfehlers?). Aus seinem Diagramm wird der Erstarrungspunkt des *NaOH* zu 321°, der Umwandlungspunkt zu 303° abgelesen. Der von uns gefundene Schmelzpunkt liegt unter Berücksichtigung des Karbonatgehalts des *NaOH* (siehe weiter unten S. 181) bei 322° C. Der Übergangspunkt der beiden Mischkristallarten wurde von uns bei 60% *NaOH* (Scarpa 70%) gefunden. Die Mischkristallreihe der *NaCl*-reicheren Mischkristalle scheint sich bis zu 70% *NaCl* zu erstrecken (Scarpa 60%). Das von Scarpa nicht gefundene Kurvenstück *KF'* (Fig. 1), Mischungsgrenze der *NaOH*-reicheren Mischkristalle, wurde von uns sehr deutlich beobachtet.

2. Das binäre System $NaOH—H_2O$.

Im System $NaOH—H_2O$ (siehe Fig. 3, S. 169) ist durch die Arbeiten von S. U. Pickering[3]) das Schmelzdiagramm im Bereich von 0 bis 84% *NaOH* und bis +192° eingehend erforscht. Der weitere Verlauf der Schmelzkurve bis zum Schmelzpunkt des *NaOH* fehlte bisher. Die von v. Antropoff und Marcau durchgeführte Kontrolle dieses Systems bestätigte die Pickeringschen Versuche vollkommen. Ausserdem wurde ein weiteres instabiles Hydrat unbekannter Zusammensetzung „*y* aq." aufgefunden, das bei — 28° und bei 22·55% *NaOH* ein eutektisches Gemisch mit Eis bildet. Dieses Hydrat scheint im ternären System stabil zu sein. Der noch unbekannte Teil der Schmelzkurve bis zum Schmelzpunkt des *NaOH* wurde von uns mit der in Fig. 2 abgebildeten Apparatur bestimmt, die auch zur Untersuchung des ternären Systems diente.

Die Methode, die ausgearbeitet wurde, gestattete es, in ein und demselben Versuch sowohl den Siedepunkt als auch die Erstarrungskurve eines bestimmten binären oder ternären Gemisches zu bestimmen, vorausgesetzt, dass das Sieden ohne Bodenkörper erfolgte. Es wurde bei einer bestimmten konstant gehaltenen Temperatur überhitzter Wasserdampf unter Umrühren über das geschmolzene *NaOH* oder ein Gemisch von *NaOH* und *NaCl* geleitet bis das „Siedegleichgewicht"

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 667 (1910).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 271 (1914).
[3]) Journ. Chem. Soc. **63**, 890 (1893).

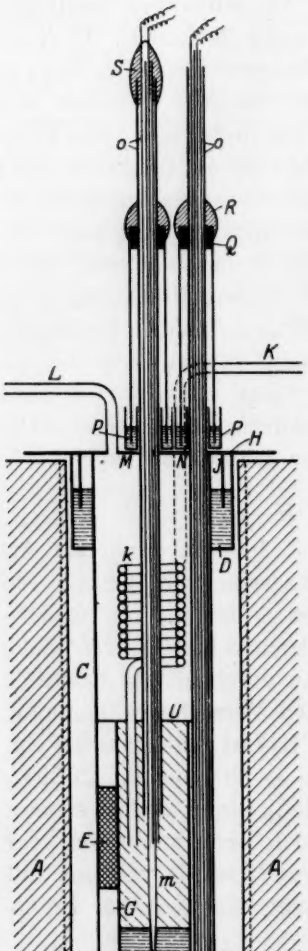


Fig. 2.

eingestellt war, d. h. bis sich so viel Wasser in der Schmelze aufgelöst hatte, dass Gleichgewicht zwischen Schmelze und Dampf von 1 Atm. bestand. Hierauf wurde der Wasserdampfstrom abgestellt, die Heizung ausgeschaltet und die Abkühlungskurve aufgenommen. Die Zeit zur Aufnahme der Abkühlungskurven betrug je nach der Versuchstemperatur 2 bis 4 Stunden. Der Beginn der Kristallisation erfolgte meist nach 10 bis 20 Minuten. Anschliessend konnte die in der Schmelze enthaltene Wassermenge bestimmt werden. Dadurch ergab sich jeweils die Abkühlungskurve und der Siedepunkt eines bestimmten binären oder ternären Gemisches bekannter Zusammensetzung.

Die Apparatur bestand aus dem elektrischen Ofen *A* und dem unten geschlossenen Eisenzylinder *C*, der am oberen Rand eine angeschweisste Rinne *D* trägt, die mit Bleizinnlegierung angefüllt ist. In diesem Zylinder ist auf einem Porzellanring *F* der Silbertiegel *G* zur Aufnahme der Substanz isoliert aufgestellt. Seine Zentrierung geschieht durch Asbestringe *E*. Der ganze Apparat wird durch einen Silberdeckel *H* verschlossen, der mit einem angelöteten Eisenring *I* in die Rinne *D* eintaucht und so gasdichten Abschluss bewirkt. Der Deckel enthält vier Bohrungen: *K* und *L* dienen zur Zu- und Ableitung von Stickstoff bzw. Wasserdampf. Die Zuleitung aus Silberrohr setzt sich im Inneren des Apparates im Überhitzer *k* fort. Die Bohrungen *M* und *N* dienen zur Einführung der Thermoelemente *m* und *n*, zur Messung der Temperatur von Schmelze und Ofenraum. Die Isolierung der Thermoelemente erfolgt durch die nicht in die Schmelze eintauchenden glasierten Porzellanrohre *O* (Quarz- und

Magnesiarohr sind wegen ihrer grösseren Angreifbarkeit durch Alkalispritzer weniger geeignet). Um die Bohrungen *M* und *N* sind zwei zylindrische Eisenrinnen *P* auf den Deckel aufgelötet. In diese mit Bleizinnlegierung gefüllten Rinnen taucht je ein Eisenzylinder *Q*, der bei *R* mit der Schutzhülle des Thermoelements gasdicht verkittet ist. Als feuerfester Kitt war besonders geeignet: Glasmehl und Flussspatpulver im Verhältnis 1 : 2 mit Wasserglaslösung zu einem dicken Brei angerührt. Leichter wieder zu entfernen war ein Kitt aus Braunstein und Zinkoxyd im Verhältnis 4 : 5 und Wasserglaslösung, der sich besonders für die Kittstelle *S* gut bewährte. Bei höheren Temperaturen muss jedoch bei diesem Kitt noch Chamottemehl zugesetzt werden, da er sonst stark schwindet. Das Thermoelement *m* besitzt zur Zentrierung in der Schmelze noch eine besondere Führung durch einen auf dem Silbertiegel befindlichen Silberdeckel *U*, der eine Bohrung in seiner Mitte enthält und unverrückbar in den Eisenzylinder eingepasst ist. Dieser Deckel verhindert gleichzeitig allzu grosse Spritzverluste beim Sieden. Die Heizung des Ofens erfolgte durch 110 Volt Gleichstrom. Zur Aufnahme der Abkühlungskurve konnte der Heizstrom allmählich ausgeschaltet werden, und so die Abkühlung auf die zur Aufnahme der Abkühlungskurve am besten geeignete Geschwindigkeit eingestellt werden. Das Rohr *K* konnte mit einem Dampfentwickler oder mit einer Stickstoffbombe in Verbindung gebracht werden. Der Wasserdampf wurde in einem vorgeschalteten Kupferüberhitzer auf die ungefähre Versuchstemperatur gebracht. Der Bombenstickstoff wurde mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung, Kaliumhydroxydlösung, konzentrierter Schwefelsäure, Chlorcalcium und Natronkalk gereinigt und getrocknet. Die Temperatur von Ofen und Schmelze wurde, um Fehler möglichst auszuschalten, bei beiden Thermoelementen abwechselnd durch Umschalten mit einer Wippe auf demselben Millivoltmeter abgelesen.

Der Gang eines Versuchs sei kurz erläutert. In den Silbertiegel wurde *NaOH* eingewogen und im Ofen eine Stunde lang durch einen lebhaften Stickstoffstrom bei etwa 500° getrocknet. Nachher wurde wieder gewogen und auf diese Weise der Wassergehalt des *NaOH* und die Einwage an wasserfreiem *NaOH* bestimmt. (Von einer besonderen Probe wurde jeweils der Karbonatgehalt des *NaOH* ermittelt.) Bei ternären Mischungen wurde nun die berechnete Menge *NaCl* hinzugewogen. Die Einwage betrug jeweils 10 bis 12 g. Nun wurde der Tiegel im Ofen auf die Versuchstemperatur für die Bestimmung des Siedepunktes erhitzt und zwei Stunden lang (unter Umrühren mit einem

Nickelrührer durch die Bohrung *M*) Wasserdampf über die Schmelze geleitet. Die Versuche zeigten, dass diese Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts ausreichend war. Das Durchleiten des Wasserdampfes durch die Schmelze wurde wegen der Spritzverluste und den häufig auftretenden Verstopfungen des Zuleitungsrohrs aufgegeben. Die Einstellung dieses Siedegleichgewichts erfolgte zur Kontrolle einmal „von oben" und das andere Mal „von unten"; d. h. zuerst diente das trockene Gemisch als Ausgangsschmelze, bzw. ein Gemisch von niedrigerem Wassergehalt als dem zu erwartenden; beim Kontrollversuch wurde von einem Gemisch mit grösserem Wassergehalt, d. h. mit niedrigerem Siedepunkt ausgegangen. Hierbei traten öfters explosionsartige Siedeverzüge auf. Die Siedetemperatur liess sich auf $\pm 3°$ konstant halten. Nach Einstellung dieses Siedegleichgewichts wurde der Wasserdampfstrom abgestellt und die Abkühlungskurve aufgenommen, nachdem Zu- und Ableitungsrohr verschlossen worden waren. Es wurde hierbei von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Minute abwechselnd die Temperatur von Ofen und Schmelze abgelesen. Beide Abkühlungskurven wurden in dasselbe Diagramm eingetragen, so dass sich schon sehr kleine Knicke in der „Schmelzkurve" als Unstetigkeit gegenüber der stetigen „Ofenkurve" bemerkbar machten. Die Fehlergrenze betrug hierbei, von Unterkühlungen abgesehen, $\pm 2°$ C.

Hieran anschliessend erfolgte die Wasserbestimmung. Bei einer 100 bis 200° höheren Temperatur, als sie dem bestimmten Siedepunkt entsprach, wurde eine Stunde lang trockener Stickstoff über die Schmelze geleitet und das Wasser in einem bei *L* vorgeschalteten Chlorkalziumrohr aufgefangen. Von dieser Wassermenge musste natürlich die empirisch bestimmte Dampfmenge des Ofenraumes bei dieser Temperatur in Abzug gebracht werden. Nach der Wasserbestimmung wurde der Tiegel nochmals gewogen, um eventuelle Spritzverluste festzustellen und eine entsprechende Korrektur anzubringen. Stichproben auf die Richtigkeit der Wasserbestimmung wurden noch dadurch gemacht, dass die Schmelze nach dem Abkühlen mit dem darin enthaltenen Wasser gewogen wurde. (Die aus dem Ofen herausragenden Teile der Apparatur befanden sich bei Temperaturen oberhalb 100°, um ein Abdestillieren des Wassers aus der Schmelze in diese Teile zu verhüten.) Die Wasserbestimmungen hatten einen maximalen Fehler von $\pm 0{\cdot}5\,\%$. Die in den folgenden Tabellen wiedergegebenen Werte sind Mittelwerte.

Es ist also hier eine Methode gegeben, um sowohl die Siedekurve als auch das Schmelzdiagramm solcher Lösungen bei hohen Tempe-

raturen (wo die Löslichkeitsmethode versagt) festzulegen, deren Siedekurve oberhalb der Schmelzkurve liegt. Im Autoklaven liesse sich diese Methode auch für Systeme anwenden, deren Siedekurve bei Atmosphärendruck die Schmelzkurve schneidet.

Im System $NaOH—H_2O$ wurden im Intervall von 150 bis 400° C von je 50 zu 50° die Siedepunkte bestimmt und die Zusammensetzung und die Punkte der Schmelzkurve ermittelt. Eine Zersetzung des $NaOH$ in Na_2O und H_2O findet im gemessenen Temperaturbereich nicht statt[1]). Die gefundenen Werte sind in Fig. 3 dargestellt. (Der abweichende Teil der Siedekurve Gerlachs ist gestrichelt.) Die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle 2. System $NaOH—H_2O$.

% H_2O	% $NaOH$	Beginn der Kristallisation [Kurve $BU'b$]	Umwandlungspunkt (UU')	Eutektikum bei [b]
0·0	100·0	322	303	—
1·3	98·7	319	305	48
3·3	96·7	298	—	53
8·4	91·6	265	—	56
14·5	85·5	205	—	56
23·8	76·2	—	—	58
47·0	53·0	—	—	—

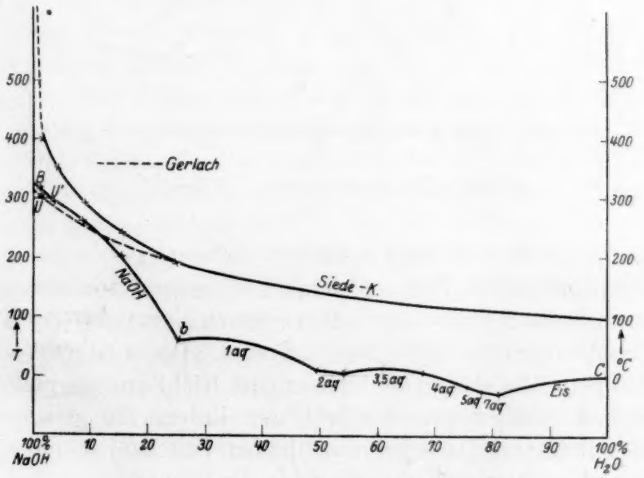


Fig. 3. Das binäre System $NaOH—H_2O$.

[1]) M. Le Blanc und L. Bergmann, Ber. **42**, 4728 (1909).

Die Schmelzkurve verläuft stetig in der von Pickering schon experimentell festgelegten Richtung weiter bis zum Schmelzpunkt des *NaOH*, mit einem Knick bei der Temperatur des Umwandlungspunktes *U*. Die Umwandlungstemperatur wird nicht herabgedrückt. Es findet also längs des ganzen Kurvenzuges *BU'b* Ausscheidung von reinem *NaOH* statt. Der eutektische Punkt *NaOH*, *NaOH 1 aq.* wurde zu 58° bestimmt. Pickering fand ihn zu 62°.

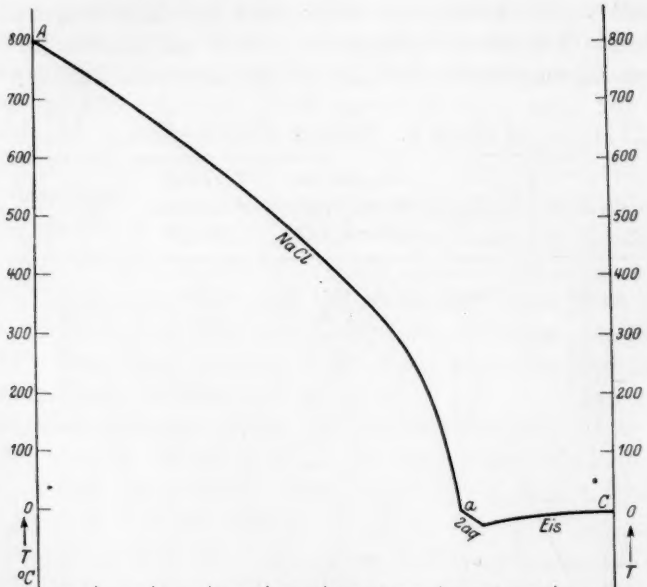


Fig. 4. Das binäre System $NaCl—H_2O$.

3. Das binäre System $NaCl—H_2O$.

Das System $NaCl—H_2O$ ist ziemlich eingehend von verschiedenen Forschern untersucht worden[1]). Das Schmelzdiagramm (Fig. 4) ist bis + 215° und von 0 bis 32% *NaCl* bekannt. Der weitere Verlauf der Kurve bis zum Schmelzpunkt des *NaCl* ist leicht zu interpolieren und wohl deshalb und wegen der mit der Untersuchung verbundenen Schwierigkeiten (Arbeiten bei sehr hohen Drucken) noch nicht experimentell bestimmt.

[1]) Landolt-Börnstein S. 670; siehe auch Marcau loc. cit., S. 161.

B. Das ternäre System $NaCl—NaOH—H_2O$.

1. Theoretischer Teil.

Es sei hier vor dem experimentellen Teil zu dessen besserem Verständnis eine kurz gefasste theoretische Übersicht über die vorliegenden Verhältnisse gegeben.

Im vorliegenden System gehören zwei binäre Randsysteme dem gewöhnlichen Typus ohne Mischkristalle mit Eutektikum an, wobei allerdings durch eine grosse Anzahl von binären Verbindungen die Systeme komplizierter erscheinen. Das dritte binäre Randsystem ($NaCl—NaOH$) gehört dem Mischkristalltypus mit einem Übergangspunkt und Mischungslücke an. Ausserdem hat die eine der reinen Komponenten ($NaOH$) bei 303° einen Umwandlungspunkt. Es sei in dieser Arbeit unter einem Umwandlungspunkt immer ein solcher Punkt verstanden, in dem zwei feste Phasen sich direkt ineinander umwandeln, während unter einem Übergangspunkt etwa die Reaktion: Bodenkörper I $\rightleftarrows$ Schmelze + Bodenkörper II, also etwa ein inkongruenter Schmelzpunkt zu verstehen sei.

Zur Darstellung der Verhältnisse sei das Gibbssche Dreieck verwendet (Fig. 5—8). Das Dreieck stellt die Projektion des t, x-(Temperatur-Zusammensetzungs)Raummodells in die x-Ebene ABC dar. Die binären Systeme AC und BC fallen dann mit diesen Graden selbst zusammen. Die Zweibodenkörperpunkte dieser Systeme sind dann Punkte dieser Graden. Das dritte binäre System AB sei um 90° in die Zeichenebene um AB als Achse herumgeklappt. Gleichzeitig ist auf dieser binären Ebene eine weitere Projektion des ternären Raummodells angebracht. Diese wird dadurch erhalten, dass man im Raummodell in schiefwinkliger Projektion von der C-Achse aus das ganze Modell auf die Gegenfläche $AA'\,BB'$ projiziert. Man erhält so die gestrichelten Linien der Fig. 5—8.

Von jedem binären Zweibodenkörperpunkt wird eine ternäre Zweibodenkörperkurve ausgehen. Die ternären Zweibodenkörperkurven werden sich in ternären Dreibodenkörperpunkten schneiden. Zwei Fragen werden aber in diesem System von besonderem Interesse sein. Einmal wird zu verfolgen sein, wie sich die Mischkristalle des binären Systems $NaCl—NaOH$ im ternären System verhalten und wie sich der Übergang in die mischkristallfreien Systeme vollzieht. Weiterhin wird von Interesse sein, wie sich das Auftreten des Umwandlungspunktes beim reinen $NaOH$ im ternären System auswirkt. Hierüber lässt sich einiges theoretisch voraussagen.

Ternäre Systeme mit Mischkristallen sind theoretisch von F. A. H. Schreinemakers[1]) eingehend studiert worden. Sein Typus I_4 unterscheidet sich vom hier vorliegenden Fall nur dadurch, dass das Auftreten des Umwandlungspunkts dort nicht berücksichtigt ist. Ebenso gibt eine spätere Arbeit von R. Sahmen und A. v. Vegesack[2]) einen guten Überblick über die Verhältnisse bei der Kristallisation in ternären Systemen mit Mischkristallen. Das Auftreten von Mischkristallen in einem binären Randsystem kann im ternären System zwei Fälle zur Folge haben. Es kann erstens die dritte Komponente die Mischbarkeit beeinflussen, d. h. es entstehen ternäre Mischkristalle, welche die dritte Komponente enthalten, und es kann etwa statt der ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen im binären System eine Mischungslücke im ternären System auftreten oder eine bestehende Mischungslücke vergrössert werden usw. Zweitens kann die dritte Komponente die Mischbarkeit nicht beeinflussen, d. h. es bilden sich keine ternären Mischkristalle. In unserem System war von vornherein ein Eintreten von Wasser in die Mischkristalle bei den geringen Drucken unwahrscheinlich, und es hat sich auch im Verlauf der Arbeit kein Anzeichen dafür ergeben. Es sei deshalb vorerst nur der Fall erörtert, dass keine ternären Mischkristalle auftreten.

Über das Auftreten von Umwandlungspunkten in fester Phase bei ternären Systemen finden sich noch keine Angaben in der Literatur. Es seien hier kurz die möglichen Fälle abgeleitet.

1. Es treten keine Mischkristalle auf.

Dieser Fall hat kein besonderes theoretisches Interesse, da beim Auftreten eines Umwandlungspunkts eine Veränderung dieser Umwandlungstemperatur natürlich nicht stattfinden kann[3]). Hier werden sich also von den Umwandlungspunkten in das t, x-Diagramm des ternären Systems Ebenen gleicher Temperatur erstrecken, die die Existenzgebiete der beiden Modifikationen der festen Komponenten voneinander trennen.

2. Im binären System AB treten Mischkristalle auf; die dritte Komponente C beeinflusst die Mischbarkeit nicht, d. h.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 170 (1905); **51**, 547 (1905); **52**, 513 (1905); siehe auch E. Jänecke, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 641 (1909). Schreinemakers bezeichnet den Übergangspunkt D' (Fig. 8, S. 178) als Umwandlungspunkt, was in einem System, wie dem vorliegenden, leicht zu Verwechslungen mit dem Umwandlungspunkt U' führen kann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 257 (1907); siehe auch die Diskussion mit E. Jänecke, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 697 (1907); **60**, 507 (1907); Tammann Heterogene Gleichgewichte.

[3]) Vgl. B. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 413 (1899).

es treten keine ternären Mischkristalle auf und AC und BC bilden Eutektika.

Da keine ternären Mischkristalle auftreten sollen, so liegen die Zusammensetzungen aller aus ternären Schmelzen abgeschiedenen Mischkristalle auf AB. Den ternären, räumlichen Liquiduskurven entsprechen also stets Soliduskurven in der Fläche $AA'BB'$. Ebenso entsprechen ternären Flächen der primären Kristallisation von Mischkristallen (Liquidusflächen) Solidusflächen in der Ebene $AA'BB'$.

a) Im binären System bestehe eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

1. Eine Komponente (B) der Mischkristallreihe hat einen Umwandlungspunkt U' (Fig. 5 und 6). Die beiden Modifikationen von B seien mit α und β bezeichnet. (Sie sind nicht zu verwechseln mit den später vorkommenden α- und β-Mischkristallen in den Systemen AB und ABC!)

Wir machen noch die zunächst willkürliche, vereinfachende Annahme, dass das Verhältnis der Zusammensetzungen der Mischkristalle AB und der mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Schmelze durch die Temperaturerniedrigung beim Zusatz der dritten Komponente C nicht verändert werde. Es scheide also eine Schmelze von der Zusammensetzung mx immer Mischkristalle n ab[1]).

Über den Verlauf der Umwandlungskurve im binären System AB, die man auch als eine Löslichkeitskurve einer Modifikation β in den α-Mischkristallen betrachten kann, lässt sich im allgemeinen nichts bestimmtes voraussagen. Im idealen Fall müsste diese Kurve eine Gerade sein, wenn die Erniedrigung des Umwandlungspunkts der zugesetzten Menge des zweiten Stoffes proportional ist. Die Umwandlungskurve würde dann bis unendlich dicht an die A-Achse verlaufen, aber nicht in dieselbe einmünden, da ja die reine Komponente A keinen Umwandlungspunkt hat. Andererseits liesse sich denken, dass die Umwandlungskurve einen stark gekrümmten Verlauf nehmen wird, um dann vielleicht beim absoluten Nullpunkt in die A-Achse einzumünden. Praktisch wird wohl immer bei sehr grossem Zusatz von A die Umwandlungserscheinung von einer gewissen Konzentration ab nicht mehr zu verfolgen sein.

Aus der binären Schmelze BC werden sich bei hohem Gehalt an B primär α-Kristalle ausscheiden, wobei der Gehalt an C zunimmt und die Schmelztemperatur sinkt, bis bei der Umwandlungstemperatur U'

[1]) Näheres über die Konstruktion solcher Kristallisationskurven siehe etwa bei Sahmen und Vegesack, loc. cit., S. 172.

und der Zusammensetzung U die Ausscheidung von β-Kristallen und Umwandlung der primär gebildeten α-Kristalle beginnt. Bei der Temperatur b' und der Zusammensetzung b erfolgt eutektische Erstarrung des ganzen Systems. Von C bis b würde primäre Ausscheidung von C erfolgen.

Betrachten wir nun das ternäre System.

Aus einer ternären Schmelze können sich im allgemeinen abscheiden: α-Mischkristalle, β-Mischkristalle oder, falls wie beim $NaOH$ die β-Modifikation keine Mischkristalle bildet, reines B, C oder Eutektikum.

Bei geringem C-Gehalt (z. B. Wasser) scheiden sich zuerst α-Mischkristalle aus. Sowie jedoch durch Zunahme von C die Erstarrungstemperatur den Punkt der Kurve $U'E'$ erreicht hat, welcher dem vorliegenden Konzentrationsverhältnis von A und B entspricht, wird Ausscheidung von β-Kristallen, bzw. B beginnen. Die Kurve UE gibt die Zusammensetzung der Schmelze an, die bei der Erstarrungstemperatur mit beiden Bodenkörpern im Gleichgewicht ist. Sie ist also gleichzeitig Erstarrungs- und Umwandlungskurve. Hierbei können zwei Fälle eintreten: 1. UE erreicht die Achse AC, oder 2., sie trifft auf die eutektische Kurve. Wir betrachten zuerst den ersten, in Fig. 5 dargestellten Fall: 2, a, 1.

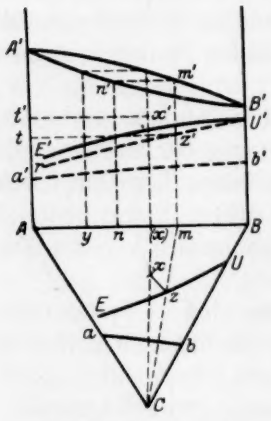


Fig. 5. Fall 2, a) 1.

Da die feste Phase kein C enthalten soll, so wird die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Kristalle stets durch einen Punkt der Achse AB wiedergegeben. Räumlich beginnt die Kurve UE in U mit der Temperatur U'. UE muss sich mit zunehmendem A von AB entfernen; d. h., damit die Erstarrungstemperatur trotz Zunahme an A auf die sinkende Umwandlungstemperatur herabgedrückt wird, muss der Gehalt an C zunehmen.

Die durch die C-Achse gelegte Horizontalprojektion von UE auf die $AA'BB'$-Ebene ist in Fig. 5 gestrichelt gezeichnet. Die Schnittpunkte einer der Temperatur t entsprechenden Horizontalen mit der binären Umwandlungskurve, der Projektion von $UE = U'E'$ und der BB'-Achse, geben den AB-Gehalt der drei im Gleichgewicht befindlichen Phasen — Mischkristalle α, Schmelze und reines B — an. Falls sich Mischkristalle β bilden, müsste von U' noch eine entsprechende Kurve ausgehen.

Im Diagramm Fig. 5 haben wir jetzt folgende Felder:

$AEUB$: primäre Kristallisation von Mischkristallen α,

Cab: „ „ „ C,

$UEab$: „ „ „ B, bzw. Mischkristallen β.

Es sei noch folgendes Beispiel behandelt:

Ein beliebiges Gemisch x des Feldes $AEUB$ werde abgekühlt. Es scheiden sich dann primär nach unserer Voraussetzung bei einer Temperatur t' Mischkristalle von der Zusammensetzung y aus.

Die weitere Kristallisation erfolgt dann längs einer Raumkurve auf der Fläche $AEUB$ in der Verlängerung von yx. Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischkristalle verschiebt sich während der Kristallisation auf AB in der Richtung von y nach B, so dass die Kurve in der Projektion in die Dreiecksebene eine konvexe Krümmung nach der Seite AB aufweist; denn in jedem Punkt der Kurve muss die Verbindungslinie konjugierter Punkte zur Tangente an ihr werden. Endlich wird ein Punkt z erreicht werden, in dem sich die Mischkristalle n abscheiden. Die Temperatur ist dabei auf t gesunken. Diese Mischkristalle n erleiden nun bei der Temperatur t eine Umwandlung, da ja der Umwandlungspunkt der festen Mischkristalle durch das Auftreten von C in der Schmelze nicht verändert wird. (Denn ein Gleichgewicht in fester Phase kann nur durch das Auftreten eines neuen Stoffes in dieser Phase geändert werden.) Es wird also von diesem Punkt der Kristallisationsbahn ab, neben der Ausscheidung von Mischkristallen auch eine solche von B auftreten, bzw. von B-reicheren Mischkristallen, d. h. die Kurve UE ist erreicht. Dieser Punkt liegt im hier gezeichneten Fall bei tieferer Temperatur als es dem gleichen Verhältnis $A:B$ im binären System entspricht.

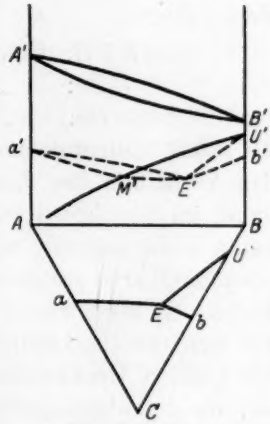


Fig. 6. Fall 2, a) 1'.

Liegt der Schmelzpunkt von B dagegen höher als der von A, so wird die Kurve UE in der Projektion auf $AA'BB'$ oberhalb der binären Umwandlungskurve verlaufen und der Punkt E bei höherer Temperatur liegen als es dem gleichen Verhältnis $A:B$ im binären System entspricht. UE hat also die binäre Umwandlungskurve zur Soliduskurve.

Ähnlich liegen die Verhältnisse im Fall 2, a, 1' der Fig. 6 (die binäre

Umwandlungskurve laufe bis zu Temperaturen unterhalb der des binären Eutektikumpunktes von A und $C = a$). Die räumliche Umwandlungskurve wird wieder die binäre Umwandlungskurve zur Soliduskurve haben und in der Projektion auf $AA'BB'$ oberhalb oder unterhalb dieser Kurve verlaufen. Jedoch wird in diesem Fall natürlich die räumliche Umwandlungskurve die ternäre eutektische Kurve ab in einem Punkte E schneiden, in dem dann Mischkristalle, B und C, Schmelze und Dampf im Gleichgewicht sein werden. Die Zusammensetzung dieser abgeschiedenen Mischkristalle ist dann gleich M'. Das Feld der binären Mischkristalle, die mit ternären Gemischen im Gleichgewicht sind, ist $A'B'U'M'a'$. (Solidusfläche zur Liquidusfläche $ABUEa$). Wir unterscheiden dann in der Projektion auf die Dreiecksebene wieder drei Felder:

$AaEUB$: primäre Kristallisation von Mischkristallen,
UEb: „ „ „ B,
$CaEb$: „ „ „ C.

Lässt man nun noch die anfangs gemachte Annahme fallen, dass das Verhältnis der Zusammensetzung der Mischkristalle zu der der damit im Gleichgewicht stehenden Schmelze durch die dritte Komponente nicht geändert wird, so bleibt selbstverständlich die binäre Umwandlungskurve trotzdem die Soliduskurve der ternären Umwandlungskurve. Es lässt sich nur nicht mehr voraussagen, ob die Projektion der ternären Umwandlungskurve auf $AA'BB'$ oberhalb oder unterhalb der binären Umwandlungskurve verläuft. Dies hängt lediglich davon ab, ob die abgeschiedenen binären Mischkristalle A- oder B-reicher als die Schmelze sind. Es werden also in der Projektion auf $AA'BB'$ nur in solchen Punkten sich die beiden Umwandlungskurven decken, in denen Schmelze und abgeschiedene Mischkristalle gleiches Verhältnis $A : B$ haben (Maximum- oder Minimumpunkte).

2. Beide Komponenten der Mischkristallreihe haben einen Umwandlungspunkt.

Bilden die Umwandlungsprodukte eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, so wird eine Raumkurve entstehen, deren Behandlung gleiche Verhältnisse wie im Fall 1 ergibt.

Die Kurve UE läuft dann ohne Knick zur Achse AC zum Umwandlungspunkt des Stoffes $A = U_A$. Man braucht sich also nur den Punkt E, Fig. 5, auf AC liegend zu denken. Er ist dann gleich U_A. Im Feld AU_AU_BB wird dann primäre Kristallisation der binären Mischkristalle erfolgen, deren Zusammensetzung im Feld $A'U'_AU'B'$ liegt. Im Felde U_AUba erfolgt primäre Kristallisation der binären

Mischkristalle des Feldes $a'b'U'U'_A$. Auch der Fall der Fig. 6 kann auftreten. Die dann vorliegenden Verhältnisse sind leicht abzuleiten.

Nehmen wir dagegen den anderen Grenzfall an, dass die Umwandlungsprodukte die reinen Phasen A und B seien, so bilden im binären System die binären Umwandlungskurven dann ein Eutektikum, in dem sich die vier Phasen feste Mischkristalle F'', reines A, reines B und Dampf im Gleichgewicht befinden. Die Verhältnisse im ternären System sind in Fig. 7 dargestellt. Die Raumkurven lassen sich unter den gleichen vereinfachenden Annahmen wieder ableiten. Die Projektion dieser Raumkurven in die Dreiecksebene ergibt 4 Felder:

AU_AGU_BB: primäre Kristallisation von Mischkristallen,
U_AGEa: „ „ „ A,
U_BGEb: „ „ „ B,
$aEbC$: „ „ „ C.

Die Zusammensetzung der im Felde AU_AGU_BB abgeschiedenen Mischkristalle liegt im Feld $A'U'_AF''U'_BB'$ der Fläche $AA'BB'$. Die Lage der Felder kann natürlich auch eine andere sein, so dass sich festes C mit Mischkristallen im Gleichgewicht befinden kann. Es ist nun ohne weiteres wieder klar, dass sich die Kurven U'_AG' und U'_BG' nicht mit U'_AF'' bzw. U'_BF'' zu decken brauchen und dass diese letzten beiden Kurven immer die Soliduskurven zu den ternären Umwandlungskurven bleiben, auch wenn man die zur geometrischen Konstruktion der Kurven nötigen vereinfachenden Annahmen wieder fallen lässt. Es werden also unterhalb der Temperatur von F'' auch im ternären System keine Mischkristalle mehr beständig sein können, d. h. der Punkt G liegt bei derselben Temperatur wie F'', ohne sich mit ihm in der Projektion auf $AA'BB'$ decken zu müssen. Längs der Kurve FG, die im Raummodell nicht in der geneigten Fläche AU_AGU_BB liegt, sondern parallel zur Ebene ABC verläuft, tritt bei gleichbleibender Temperatur Spaltung in Mischkristalle F und Schmelze G ein.

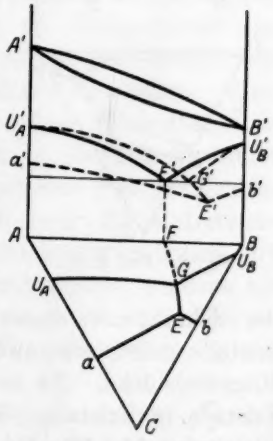


Fig. 7. Fall 2, a) 2.

Alle weiteren Fälle lassen sich in ähnlicher Weise ableiten, wenn man anstelle des Randsystems AB die Roozeboomschen Typen für Mischkristalle mit Umwandlungspunkten einsetzt.

b) Im binären System bestehen Mischkristalle mit einer Mischungslücke.

Hier liegen bei der Betrachtung der Umwandlungskurven natürlich wieder gleichartige Verhältnisse vor: die binäre Umwandlungskurve wird wieder die Soliduskurve der ternären sein. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die Mischbarkeit durch den Zusatz des dritten Stoffes ja nicht geändert wird, da ja keine ternären Mischkristalle auftreten. Die Mischungslücke wird sich also nicht verändern, auch wenn man wieder die zur Konstruktion der Abkühlungskurven notwendigen Voraussetzungen fallen lässt, also den Soliduskurven der Mischkristalle aus ternären Mischungen beliebigen Verlauf zuerkennt. Bei Beachtung dieser Umstände ist es nach dem Vorhergegangenen leicht, die Lage der ternären Kurven für die verschiedenen Fälle der Mischkristall- und Umwandlungstypen mit Mischungslücke abzuleiten. Es sei dies hier nur kurz an einem Beispiel durchgeführt, das dem in der vorliegenden Untersuchung vorkommenden Fall entspricht (Fig. 8). Das binäre Mischkristallsystem AB hat eine Mischungslücke, die Liquiduskurve zeigt einen Übergangspunkt, in dem sich der Übergang der β- in die α-Mischkristalle neben Schmelze beim Abkühlen vollzieht. Die Komponente B (dem $NaOH$ entsprechend) hat einen Umwandlungspunkt U, der im binären System AB durch Zusatz von A erniedrigt wird (Kurve $U'F''$). F'' ist der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Existenzgrenze der α-Mischkristalle oder mit anderen Worten mit der Begrenzungslinie der Mischungslücke. Es befinden sich also in F'' die vier Phasen: α-Kristalle, β-Kristalle (Zusammensetzung H'), festes B und Dampf im Gleichgewicht. Die Ableitung der Raumkurve UG erfolgt in ähnlicher Weise wie im Fall $2a2$. Es lässt sich wieder zeigen, dass $U'F''$ die Soliduskurve zu UG wird, und dass G bei gleicher Temperatur liegt wie F'', sich aber in der Projektion auf $AA'BB'$ nicht mit F'' deckt. Längs der Kurve DG besteht Gleichgewicht zwischen α- und β-Mischkristallen. Man kann sie als die Übergangskurve bezeichnen, UG als die Umwandlungskurve. Im Punkt G sind dann die fünf Phasen:

Fig. 8. Fall 2, b).

α-Kristalle (Zusammensetzung F'')
β- „ („ H'),

festes B, Schmelze und Dampf im Gleichgewicht. Wir haben dann in der Projektion auf die Dreiecksebene die vier Felder:

$ADGEa$: primäre Kristallisation von β-Mischkristallen,
$BDGU$: „ „ „ α- „ ,
$bEGU$: „ „ „ B,
$bEaC$: „ „ „ C.

Die Zusammensetzung der im Feld $DGUB$ abgeschiedenen Mischkristalle liegt wieder in der binären Ebene $AA'BB'$, und zwar in $K'F''U'B'$. Die Zusammensetzung der aus dem Feld $aEGDA$ abgeschiedenen Mischkristalle liegt in der binären Fläche $A'L'H'M'a'$, da ja die Mischbarkeit nicht verändert wird. Die Kurve DG hat zu Soliduskurven $L'H'$ (β) und $K'F''$ (α). Längs der anderen Zweibodenkörperkurven des ternären Systems, die die Mischkristallfeder begrenzen, treten neben einer Mischkristallart immer nur die reinen Stoffe B oder C auf. GE hat $H'M'$ und aE hat $a'M'$ zur Soliduskurve.

3. Es treten ternäre Mischkristalle (die alle drei Komponenten enthalten) auf.

Hier liegen die Verhältnisse natürlich verwickelter. Die Zusammensetzungen der ternären Mischkristalle, die im Gleichgewicht mit Schmelzen sind, liegen im Raumdiagramm selbst. Die geometrische Konstruktion von Abkühlungskurven wird dadurch unmöglich. Wenn man wieder annimmt, dass der Zusatz der dritten Komponente das Verhältnis der beiden anderen Komponenten in den Mischkristallen nicht ändert, so kann man sich aber ein ungefähres Bild der Kristallisationskurven machen. Folgendes lässt sich über die eintretenden Verhältnisse aussagen. Die ternären Umwandlungskurven haben nicht mehr eine binäre Umwandlungskurve zur Soliduskurve, sondern eine Raumkurve im ternären System. Es wird dann etwa im Fall der Fig. 7 der Punkt G nicht mehr bei gleicher Temperatur liegen wie F'', da ja F'' gar nicht mehr zur Soliduskurve von U_BG und U_AG gehört und feste ternäre Mischkristalle sich im Gleichgewicht mit A und B, bzw. mit ternären α- und β-Kristallen befinden. Es hängt dann also von der Zusammensetzung der ternären Mischkristalle ab, ob G bei höherer oder tieferer Temperatur als F'' liegt. In Fällen, bei denen Mischungslücken in den binären Systemen auftreten, wird natürlich die Mischbarkeit durch den dritten Stoff beeinflusst, die Grösse der Mischungslücke ändert sich. Ternäre Umwandlungskurven werden, wenn solche überhaupt auftreten, dann auch einen Verlauf nehmen, der wegen des Auftretens ternärer Mischkristalle in keiner Beziehung mehr zu irgendeiner binären Umwandlungskurve stehen kann. End-

lich sei noch an Hand der Fig. 8 erwähnt, dass bei der Abscheidung ternärer Mischkristalle (die alle drei Komponenten enthalten) von den Punkten L', K' und H' Raumkurven ausgehen, die die Zusammensetzung ternärer Mischkristalle angeben, die auf ternären Zweibodenkörperkurven abgeschieden werden. Es werden also dann die Felder der Zusammensetzung der aus ternären Schmelzen primär abgeschiedenen Mischkristalle, die in dem vorher besprochenen Fall der Fig. 8 in der Fläche $AA'BB'$ lagen, in das Raummodell hinausrücken.

Es lässt sich allgemein das in diesen Abschnitten abgeleitete in folgenden Sätzen zusammenfassen, wobei natürlich die zur Konstruktion der Kristallisationskurven gemachte Annahme in Fortfall kommt, dass das Verhältnis A zu B in den Schmelzen und den damit im Gleichgewicht befindlichen Mischkristallen bei Zusatz der dritten Komponente sich nicht ändert:

Treten in einem ternären System mit Mischkristallen Umwandlungspunkte bei den mischkristallbildenden Komponenten auf, so treten räumliche Umwandlungskurven auf (natürlich nur, wenn diese Umwandlungen auch im Schmelzdiagramm in Erscheinung treten), und zwar in folgender Weise:

1. Systeme, bei denen nur zwei Komponenten Mischkristalle bilden und keine ternären Mischkristalle auftreten:

Die räumlichen Umwandlungskurven haben zu Soliduskurven die entsprechenden Umwandlungskurven in binären Mischkristalldiagramm; sie nehmen jedoch keinen analogen Verlauf wie diese, d. h. sie decken sich im Dreiecksraummodell in der schiefwinkligen Projektion von der gegenüberliegenden Kante auf die binäre Mischkristallebene nicht mit diesen Soliduskurven. Die Temperaturen von etwa auftretenden eutektischen Punkten der binären Umwandlungskurven bleiben im ternären System erhalten.

2. Systeme, bei denen mehrere Komponenten Mischkristalle bilden und ternäre Mischkristalle auftreten:

Die räumlichen Umwandlungskurven verlaufen wie alle ternären Zweibodenkörperkurven nach den hierfür geltenden Gesetzmässigkeiten. In den binären Systemen auftretende eutektische Punkte der Umwandlungskurven in fester Phase erleiden Temperaturerniedrigung oder -erhöhung je nach der Zusammensetzung der ternären Mischkristalle.

2. Experimenteller Teil.

Für die experimentelle Erforschung des Systems standen zwei Wege zur Verfügung. Für die tieferen Temperaturen ist die Methode

der Löslichkeitsbestimmungen am geeignetesten, indem bei entsprechenden Temperaturen an einer, oder, für die eutektischen Kurven, an zwei Komponenten gesättigte Lösungen hergestellt werden und ihr Gehalt analytisch bestimmt wird. Die auf diesem Wege von A. v. Antropoff und A. Marcau erhaltenen Resultate wurden schon früher genauer veröffentlicht (loc. cit., S. 161) und eine Übersicht über diese findet sich in den entsprechenden Gebieten der Fig. 9 und 10, S. 182 und 183 in den Isothermen bis zur 180°-Isotherme. Für höhere Temperaturen versagt diese Methode einerseits wegen Überschreitung des Siedepunkts, weswegen schon ein Teil dieser Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren unter Druck ausgeführt werden musste, und andererseits wegen der Schwierigkeit der Handhabung der hochkonzentrierten Laugen.

Für die vorliegende Untersuchung, welche die Gebiete der höheren Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Kochsalzes betrifft, wurde daher die thermische Analyse mit gutem Erfolg angewandt. Die Versuche wurden in ganz gleichartiger Weise wie beim System $NaOH-H_2O$ durchgeführt (siehe S. 165). Nur wurde an Stelle von reinem $NaOH$ von $NaOH-NaCl$-Mischungen ausgegangen, deren Zusammensetzung von 10 zu 10% geändert wurde.

Bei der thermischen Analyse muss natürlich durch Zusatz von Karbonat eine Erniedrigung des Schmelzpunktes des $NaOH$ gefunden werden. Das Diagramm $NaOH-Na_2CO_3$ ist von M. Amadori[1]) untersucht worden. Der eutektische Punkt liegt bei 300° und 71% Na_2CO_3. Ein Zusatz von 1% Na_2CO_3 würde also den Schmelzpunkt des $NaOH$ um nicht ganz 1° (0·7°) erniedrigen, eine Zahl, die noch innerhalb der Versuchsfehler liegt. Es wurde deshalb von der umständlichen und zeitraubenden Darstellung der erforderlichen grossen Menge von völlig karbonatfreiem $NaOH$ abgesehen.

Die $NaCl-NaOH$-Mischungen wurden nun durch Überleiten von Wasserdampf bei 1 Atm. Druck mit Wasser gesättigt, die Zusammensetzung wie im System $NaOH-H_2O$ ermittelt, und die Abkühlungskurve aufgenommen. Durch Anwendung verschiedener Sättigungstemperaturen, bzw. Siedepunkte wurden auf diese Art Schmelzen untersucht, deren Zusammensetzungen auf geraden Strahlen liegen, die man sich vom Eckpunkt $C(H_2O)$ nach Punkten der binären Linie AB gezogen denken kann.

Von Gemischen, die innerhalb des konkaven Teils der Siedekurve

[1]) M. Amadori, R. A. L. **21**, I, 677; II, 695; **22**, I, 1 (1913); nach v. Hevesy, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 672 (1910) bilden $NaOH$ und Na_2CO_3 Mischkristalle, es fehlt aber jede nähere Angabe.

(vgl. S. 191) liegen (gestrichelte Linie in Fig. 8, S. 178, bzw. Fig. 9), ist natürlich ein Siedepunkt bei einer Atmosphäre nicht möglich, da in diesem Gebiet ungesättigte, wässerige Lösung im Gleichgewicht mit Dampf von einer Atmosphäre nicht existenzfähig ist; es befindet sich hierbei alles Wasser in der Dampfphase, da alle Lösungen einen höheren Dampfdruck als 1 Atm. hätten. Es wird sich bei einem

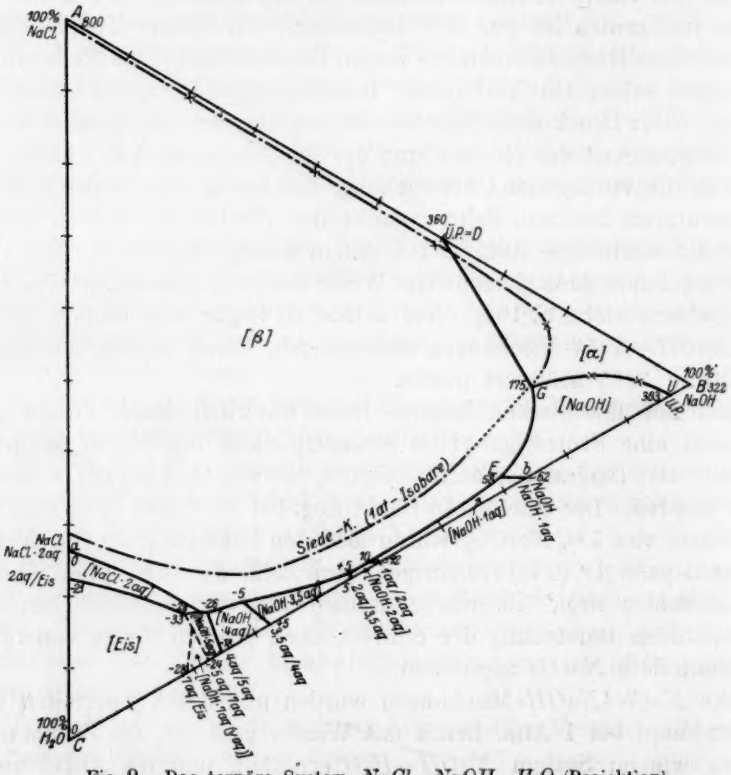


Fig. 9. Das ternäre System $NaCl—NaOH—H_2O$ (Projektion).

solchen Punkt innerhalb des konkaven Teils der Siedekurve das Gemisch spalten in Bodenkörper und eine der Siedetemperatur entsprechende gesättigte Lösung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt der Siedekurve dargestellt wird.

Stösst ein beliebiges Gemisch beim Abkühlen mit seiner Kristallisationsbahn auf die zweite Siedekurve, so kann ein Überschreiten derselben in das bei 1 Atm. instabile Gebiet hinein natürlich nicht erfolgen. Die Kristallisationsbahn folgt dann der Siedekurve. Sie verlässt

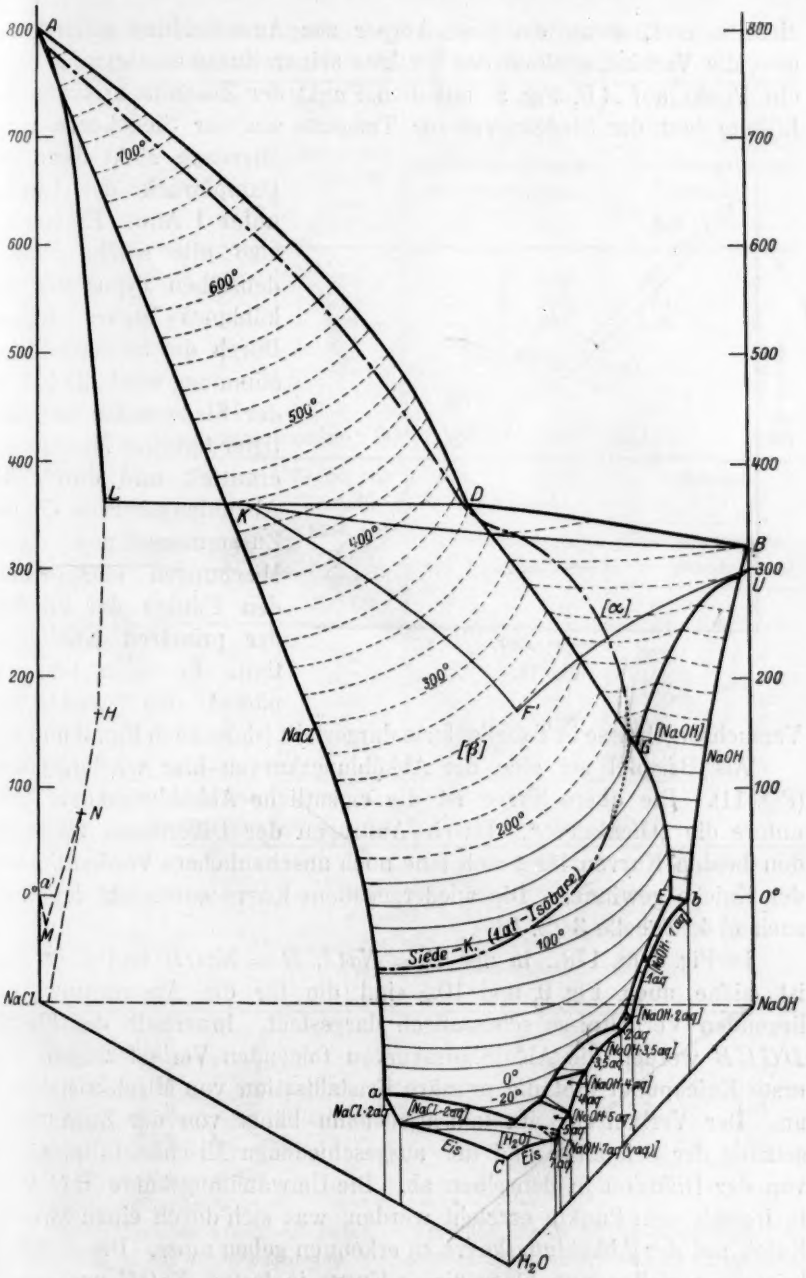


Fig. 10. Das ternäre System $NaCl—NaOH—H_2O$ (räumliche Darstellung).

dieselbe erst, wenn ein Bodenkörper zur Ausscheidung gelangt, bei dem die Verbindungslinie des Punktes seiner Zusammensetzung (etwa ein Punkt auf AB, Fig. 8) mit dem Punkt der Zusammensetzung der Lösung (auf der Siedekurve) zur Tangente an der Siedekurve wird. Hiernach sinkt dann der Dampfdruck der Lösung unter 1 Atm. Es werden also alle solche Punkte denselben Typus der Abkühlungs-Kurve haben. Durch die Siedepunktsbestimmung wird die Fläche der Siedepunkte ungesättigter ternärer Mischungen ermittelt und durch die Abkühlungskurven die der Zusammensetzung dieser Mischungen entsprechenden Punkte der Flächen der primären Kristallisation. Es seien nun zunächst die wichtigsten Versuchsergebnisse in Tabellenform dargestellt (siehe auch Fig. 9 und 10).

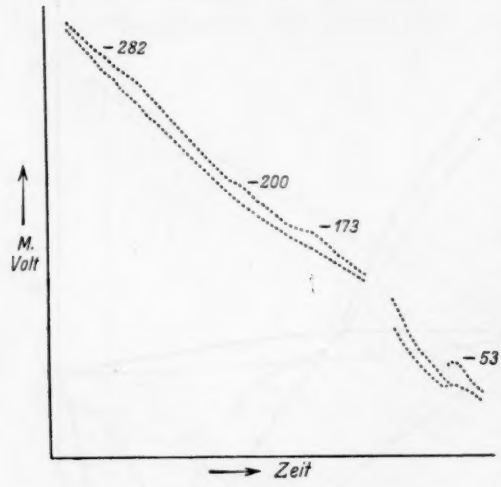


Fig. 11.

Als Beispiel sei eine der Abkühlungskurven hier wiedergegeben (Fig. 11). Die obere Kurve ist die eigentliche Abkühlungskurve, die untere die „Ofenkurve". Durch Auftragen der Differenzen zwischen den beiden Kurven lässt sich eine noch anschaulichere Verdeutlichung der Knicke gewinnen. Die wiedergegebene Kurve entspricht dem Versuch c) 4, Tabelle 3 (S. 185).

In Fig. 8 (S. 178), in der $A = NaCl$, $B = NaOH$ und $C = H_2O$ ist (siehe auch Fig. 9 und 10), sind die für die Auswertung vorliegenden Verhältnisse schematisch dargestellt. Innerhalb der Fläche $DGUB$ werden die Abkühlungskurven folgenden Verlauf zeigen: Der erste Knickpunkt gibt die primäre Kristallisation von Mischkristallen α an. Der Verlauf der Kristallisationsbahn hängt von der Zusammensetzung der Schmelze und der ausgeschiedenen Mischkristalle, sowie von der Diffusion in denselben ab. Die Umwandlungskurve UG wird in irgendeinem Punkte erreicht werden, was sich durch einen zweiten Knick auf der Abkühlungskurve zu erkennen geben muss. Die α-Mischkristalle zerfallen nun längs dieser Kurve in festes $NaOH$ und α-Kri-

Tabelle 3. Das Schmelzdiagramm $NaOH—NaCl—H_2O$.

a) Ausgangsschmelze: 95 % $NaOH$—5 % $NaCl$.

% H_2O[1])	% $NaOH$	% $NaCl$	Beginn der Kristallisation auf $DGUB$ und $EGUb$	Sek. Knickpunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) GE	Umw. Knickpunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) UG	Haltepunkt a (Drei-Bodenkörperpunkte) G	Haltepunkt b (Drei-Bodenkörperpunkte) E
0·0	95·0	5·0	325	—	289	182	—
1·6	93·5	4·9	313	—	282	184	—
2·5	92·6	4·9	308	—	286	175	51
6·3	89·0	4·7	279	171	—	—	56
9·7	85·8	4·5	227	—	—	—	52
17·2	78·7	4·1	?	—	—	—	57
45·8	51·9	2·3	?	—	—	—	59

b) Ausgangsschmelze: 90 % $NaOH$—10 % $NaCl$.

% H_2O	% $NaOH$	% $NaCl$	Beginn der Kristallisation auf $DGUB$ und $EGUb$	Sek. Knickpunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) GE	Umw. Knickpunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) UG	Haltepunkt a (Dreibodenkörperpunkte) G	Haltepunkt b (Dreibodenkörperpunkte) E
0·0	90·0	10·0	326	—	277	178	—
0·9	89·2	9·9	311	—	270	183	—
1·1	89·0	9·9	303	—	263	170	43[2])
5·2	85·3	9·5	?	—	251	161	55
9·0	81·9	9·1	213	153	—	—	54
13·9	77·5	8·6	?	—	—	—	56
20·3	71·7	8·0	—	—	—	—	58[3])

c) Ausgangsschmelze: 80 % $NaOH$—20 % $NaCl$.

% H_2O	% $NaOH$	% $NaCl$	Beginn der Kristallisation auf $DGUB$	Umwandlungspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers)	Haltepunkt a (Dreibodenkörperpunkte) G	Haltepunkt b (Dreibodenkörperpunkte) E
0·0	80·0	20·0	335	237	169	—
0·6	79·5	19·9	322	226	193	38
1·8	78·6	19·6	308	220	188	51
3·4	77·3	19·3	282	200	173	53
6·8	74·6	18·6	—	—	170	56

[1]) Siehe Fussnote S. 164.

[2]) Herausfallender Wert.

[3]) Die Punkte unterhalb des Strichs entsprechen jeweils Siedegleichgewichten mit Bodenkörper; es hat also das siedende Gemisch einen grösseren H_2O-Gehalt als gefunden, da ja Bodenkörper ausgeschieden war, dessen Menge nicht bestimmt werden konnte.

d) Ausgangsschmelze: 70 % *NaOH* — 30 % *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Beginn der Kristallisation auf *DGUB*	Umwandlungspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) *UG* oder *DG*	Haltepunkt (Dreibodenkörperpunkte) *a*	Haltepunkt (Dreibodenkörperpunkte) *b*
					G	*E*
0·0	70·0	30·7	356	186	173	—
1·0	69·3	29·7	343	—	189	42
1·8	68·7	29·5	341	189	182	47
1·5	69·0	29·5	—	—	178	48

e) Ausgangsschmelze: 60 % *NaOH* — 40 % *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Beginn der Kristallisation auf *ADGEa*	Umwandlungspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers)	Haltepunkt (Dreibodenkörperpunkte) *a*	Haltepunkt (Dreibodenkörperpunkte) *b*
					G	*E*
0·0	60·0	40·0	360	—	165	—
0·3	59·8	39·9	358	—	185	—
0·5	59·7	39·8	354	—	188	38
1·4	59·2	39·4	341	—	190	38
0·8	59·5	39·7	—	—	180	47

f) Ausgangsschmelze: 50 % *NaOH* — 50 % *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Beginn der Kristallisation auf *ADGEa*	Übergangspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) *DG*	Umwandlungspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) *UG* oder *DG*	Haltepunkt (Dreibodenkörperpunkt) *G*
0·0	50·0	50·0	504	360	275	170
0·2	49·9	49·9	510	360	—	163
0·2	49·9	49·9	506	358	—	176
0·3	49·8	49·9	—	358	—	181

g) Ausgangsschmelze: 40 % *NaOH* — 60 % *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Beginn der Kristallisation auf *ADGEa*	Übergangspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) *DG*	Umwandlungspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) *UG* oder *DG*	Haltepunkt (Dreibodenkörperpunkt) *G*
0·0	40·0	60·0	580	360	319	159
0·3	39·9	59·8	576	355	—	151
0·5	39·8	59·7	—	359	—	178

h) Ausgangsschmelze: 30 % $NaOH$ — 70 % $NaCl$.

% H_2O	% $NaOH$	% $NaCl$	Beginn der Kristallisation auf $ADGEa$	Übergangspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers) DG	Umwandlungspunkt (Auftreten des zweiten Bodenkörpers)	Haltepunkt (Dreibodenkörperpunkt) G
0·0	30·0	70·0	644	358	—	159
0·2	29·9	69·9	—	355	—	170

stalle anderer Zusammensetzung und es beginnt die Ausscheidung von $NaOH$, bis bei der Temperatur von G die Umwandlung ihr Ende erreicht und β-Kristalle sich gleichzeitig abscheiden. Dies ergibt auf der Abkühlungskurve eine Haltezeit bei der Temperatur von G (Haltepunkt a, Tabelle 3). Das Umwandlungsprodukt dürfte wohl reines $NaOH$ sein, da im binären System $NaOH—NaCl$ dieselbe eutektische Temperatur des Umwandlungspunktes noch deutlich bei 95 % $NaOH$ beobachtet wurde. Endlich erfolgt die weitere Kristallisation eines Gemisches von $NaOH$ und β-Kristallen längs der Kurve GE, bis im Punkte E das Gemisch eutektisch erstarren würde. In Wahrheit erfolgt durch das Auftreten der $NaOH$-Hydrate keine Abscheidung von Eis, sondern es erfolgt eutektische Erstarrung zu $NaOH$, $NaOH \cdot 1$ aq. und β-Kristallen im echten eutektischen Punkt E (Fig. 9 und 10). Dies gibt sich durch einen Haltepunkt b (Tabelle 3) auf der Abkühlungskurve zu erkennen.

Zur Auswertung dieser Abkühlungskurven sind wegen der Mischkristallbildung nur die primären Knickpunkte direkt verwendbar. Jedoch ist das Charakteristikum für alle Abkühlungskurven in diesem Gebiet das Auftreten des Haltepunktes a bei der Temperatur von $G = F'$ (in unserem Fall 170 bis 180°). Dies entspricht dem Dreibodenkörperpunkt von $NaOH$, Mischkristallen $(NaOH + NaCl)\alpha$ und Mischkristallen $(NaOH + NaCl)\beta$.

Im Raum $UGEb$ findet primäre Kristallisation des Stoffes B ($NaOH$) statt. Die Abkühlungskurve muss zwei Knicke und einen Haltepunkt aufweisen. Der erste Knick entspricht der primären Kristallisation von B, der zweite dem Beginn der sekundären Kristallisation auf bE bzw. EG; der Haltepunkt b (Tabelle 3) entspricht dem Punkte E, dem Dreibodenkörperpunkt von $NaOH$, $NaOH \cdot 1aq.$ und Mischkristallen $(NaOH + NaCl)\beta$, wenn wie in unserem Fall die Temperatur von G höher als E liegt (170 bis 180° bzw. 58°).

Im Gebiet $AaEGD$ erfolgt primäre Kristallisation von Mischkristallen β. Die Kristallisationsbahn wird je nach ihrem Ausgangspunkt in die Kurven DG, EG oder aE einmünden, und dementsprechend wird die weitere Kristallisation verlaufen. Punkte innerhalb dieses Gebietes sind wegen der ungünstigen Lage der 1 Atm.-Isobare nur wenige verwirklicht worden (die zweiten Siedepunkte). Es ist natürlich möglich, dass unterhalb 180°, dem Umwandlungspunkt $F'' = G$, das Existenzgebiet der β-Mischkristalle so klein wird, dass praktisch reines $NaCl$ abgeschieden wird.

Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischkristalle liess sich natürlich bei unserer Versuchsanordnung nicht ermitteln. Durch die Gleichheit der Temperaturen von F'' und G ist aber erwiesen, dass nur binäre Mischkristalle abgeschieden wurden. Die Zusammensetzung der im Feld $DGUB$ abgeschiedenen α-Kristalle liegt deshalb im Feld $KBUF$ der binären Fläche $AA'BB'$. Die Zusammensetzungen der abgeschiedenen β-Kristalle liegen in der binären Fläche $ALHNMa'$. AL gibt die Mischkristalle an, die mit der binären Schmelze AD im Gleichgewicht sind. LH gibt Mischkristalle, die mit Schmelzen DG im Gleichgewicht sind; mit diesen Schmelzen sind gleichzeitig im Gleichgewicht Mischkristalle α der Zusammensetzungen von KF. LH und KF müssen diese Soliduskurven sein, da ja durch die dritte Komponente (H_2O) die Mischbarkeit nicht geändert wird. Bei H wird auf der Zusammensetzungskurve ein Knick eintreten, da von diesem Punkt ab die Mischkristalle β nicht mehr mit α-Kristallen, sondern mit reinem $NaOH$ im Gleichgewicht sind. Vielleicht wird auch bei diesem Punkt durch das Auftreten des neuen Bodenkörpers $NaOH$ die Mischbarkeit soweit zurückgehen, dass sowohl im binären wie im ternären System praktisch reines $NaCl$ abgeschieden wird, d. h. die Zusammensetzungskurve senkrecht von H auf die A-Achse läuft. Bei der Temperatur des Punktes E wird in der Zusammensetzungskurve bei N wieder ein Knick auftreten müssen, der anzeigt, dass nun $NaOH \cdot 1\,aq.$ mit den β-Kristallen als Bodenkörper koexistent ist. Dieser Knick kann natürlich im binären System $NaCl$—$NaOH$ nicht vorhanden sein, so dass also bei N die ternäre Zusammensetzungskurve die binäre verlässt. Wahrscheinlich wird hier infolge des Auftretens der $NaOH$-Hydrate die Mischbarkeit praktisch gleich Null werden. In gleicher Weise, wie oben gezeigt, wird bei der Temperatur jedes neuen Dreibodenkörperpunktes auf dieser β-Soliduskurve ein Knick auftreten (im Diagramm nicht gezeichnet), bis diese bei der tiefsten eutektischen Temperatur auch ihren tiefsten Punkt M erreicht. Bei der Temperatur von a

wird im Punkt a' auf der A-Achse endlich die Zusammensetzungskurve, von M aus nun wieder steigend, ihr Ende finden. Die β-Soliduskurve wird also in ihren Knicken dieselben Temperaturen zeigen wie die entsprechenden ternären Zweibodenkörperkurven. (Der tiefste Punkt der Soliduskurve M liegt also hier nicht, wie in Fig. 8 noch auf der binären Soliduskurve, die ja im Punkt N verlassen wurde.)

Alle Versuche, die Koordinaten des Punktes G durch unsere Methode direkt einwandfrei zu bestimmen, schlugen fehl, da in der Nähe dieses Punktes sowie innerhalb der Fläche $bEGU$ wohl infolge der Steilheit der Kurve GE und der Fläche $GEbU$, sowohl primäre wie sekundäre Knicke auf den Abkühlungskurven sehr undeutlich waren.

Die Lage des Punktes E war aus den Versuchen von v. Antropoff und Marcau ermittelt worden. Die Temperatur dieses Punktes wurde in Übereinstimmung damit auch durch thermische Analyse zu etwa 58° gefunden. Die Richtung der Kurve ist ebenfalls von v. Antropoff und Marcau schon festgelegt, wobei allerdings die Koordinaten eines Punktes (bei 180°) aus der Richtung herausfallen.

Zur Bestimmung der Richtung von UG wurden alle Gemische des Feldes $DGUB$ zusammengefasst, ebenso die des Feldes $bEGU$. Am Raummodell bzw. an Schnittebenen durch dasselbe (von C ausgehend) wurden folgende Punkte der Kurve GU ermittelt:

Tabelle 4.

% H_2O	% $NaOH$	% $NaCl$	Temperatur
3·1	96·9	0·0	303
3·8	91·4	4·8	290
6·6	84·1	9·3	230

Punkte der steil verlaufenden Kurve GD konnten nicht bestimmt werden, da sie fast ganz innerhalb der Schlinge der 1 Atm.-Isobare liegt. Ihre Koordinaten sind also nur bei höheren Drucken festzulegen. Die Koordinaten des Punktes G wurden als Schnittpunkt der Kurven UG und EG bestimmt. Weiterhin wurden die übrigen Dreibodenkörperpunkte des ternären Systems als Schnittpunkte der Raumkurven aus dem Diagramm von v. Antropoff und Marcau ermittelt und sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

In den Fig. 9 und 10 sind die Resultate dargestellt. Diagramm 9 zeigt die Projektion der t, x-Raumfigur im Dreieckskoordinatensystem, worin die binären Randsysteme durch die Dreieckseiten angedeutet sind. Diese selbst sind in den Fig. 1, 3 und 4 besonders dargestellt.

Tabelle 5. Ternäre Dreibodenkörperpunkte.

Temperatur	% *NaOH*	% *NaCl*	Bodenkörper	Nach den Versuchen von
− 32·8	18·38	8·58	*NaCl* 2 aq./Eis *NaOH y* aq.	v. Antropoff u. Marcau (direkt bestimmt)
− 28·0	20·5	7·7	*NaCl* 2 aq./*NaCl* *NaOH y* aq. (od. 5 aq.)	v. Antropoff u. Marcau
− 26·0	22·5	6·8	*NaCl*[2])/*NaOH* 4 aq. *NaOH y* aq. (od. 5 aq.)	„ „ „ „
− 5·0	27·9	5·5	*NaCl*[2])/*NaOH* 4 aq. *NaOH* 3·5 aq.	„ „ „ „
+ 5·0	45·6	0·9	*NaCl*[2])/*NaOH* 3·5 aq. *NaOH* 2 aq.	„ „ „ „ u. Hooker[3])
+ 10·0[1])	48·6	0·8	*NaCl*[2])/*NaOH* 2 aq. *NaOH* 1 aq.	„ „ „ „ „ „
+ 58·0	69·8	2·2	*NaCl*[2])/*NaOH* 1 aq. *NaOH*	„ „ „ „ „ „ „ Sommer
+ 175 ± 5	74·5	12·0	*NaOH*/*NaCl*[2]) α-Mischkristalle	Punkt *G* aus der thermischen Analyse

Diagramm 10 zeigt eine perspektivische Darstellung des t, x-Raummodells (in Parallelperspektive). Die Einteilung der Flächen der primären Kristallisation wird ohne weiteres verständlich sein.

III. Die Isobaren.

A. Theoretischer Teil.

Experimentell wurde nur die 1 Atm.-Isobare, d. h. die Siedekurve bei Atmosphärendruck untersucht. Es sei deshalb vorerst nur diese Kurve betrachtet.

In den binären Systemen wird diese Isobare im t, x-Diagramm als eine Kurve oberhalb der Schmelzkurve erscheinen. Es ist die Kurve, längs der ungesättigte Lösung und Dampf von 1 Atm. im Gleichgewicht sind. Tritt nun gleichzeitig noch ein Bodenkörper auf, so muss sich dieser nonvariante Zustand als der Schnittpunkt der Siedekurve mit der Schmelzkurve zu erkennen geben. Es muss dann, wie Roozeboom[4]), der diese Verhältnisse eingehend erörtert, gezeigt hat,

[1]) v. Antropoff und Marcau: + 14·0°.
[2]) Eigentlich β-Mischkristalle mit verschwindendem *NaOH*-Gehalt.
[3]) A. H. Hooker, Chem. Met. Eng. **23**, 961 (1920).
[4]) Heterogene Gleichgewichte, Bd. 2, 1, S. 334, Fig. 114.

beim Auftreten eines solchen „ersten“ Siedepunktes auch ein „zweiter“ Siedepunkt in einem solchen System auftreten, d. h. ein Punkt in der Nähe des Schmelzpunktes des gelösten Stoffes, in dem, wie beim „ersten“ Siedepunkt, ebenfalls Bodenkörper, Schmelze und Dampf von 1 Atm. miteinander im Gleichgewicht sind.

Im ternären System werden im t, x-Modell, da ein Bestandteil und damit bei sonst gleichen Umständen auch ein Freiheitsgrad mehr vorhanden ist, die Siedepunkte ungesättigter Lösungen durch eine Fläche gegeben sein, die oberhalb des Schmelzdiagramms liegt und die binären Siedekurven zu Grenzkurven hat. Tritt wieder ein Bodenkörper auf, so erhält man im ternären Diagramm eine Kurve (1 Freiheitsgrad). Diese Siedekurve (mit einem Bodenkörper) ist dann die Schnittlinie der Siedefläche mit den betreffenden Flächen der primären Kristallisation und nimmt ihren Ausgang bei den binären Siedepunkten mit Bodenkörper. Näheres über diese Siedekurven findet sich in der früheren Veröffentlichung[1]), worauf verwiesen sei.

Die „erste Siedekurve“ und die „zweite Siedekurve“, die sich vom ersten bzw. zweiten Siedepunkt des binären Systems ins Innere des ternären Systems erstrecken, sind Gleichgewichtskurven vollständig gleicher Art. Es befinden sich längs dieser Kurven im Gleichgewicht: Bodenkörper, Schmelze und Dampf von 1 Atm. Wir haben also bei konstantem Druck (1 Atm.) ein noch monovariantes Gleichgewicht. Die diesem Gleichgewicht entsprechende Raumkurve muss also in stetem Übergang die erste und zweite Siedekurve umfassen, da ein Knick auf dieser Isobare nur durch Wechseln des Bodenkörpers hervorgerufen werden kann. Diese Isobaren-Raumkurven müssen natürlich im t, x-Raummodell auf den Flächen der primären Kristallisation der betreffenden Bodenkörper verlaufen. Betrachten wir nun eine ganze Reihe solcher Isobaren, so erhalten wir ein analoges Bild wie bei einer Isothermenschar. Bei Druckerniedrigung wird sich die Isobare noch weiter ins Innere des ternären Systems erstrecken, im binären System rücken der erste und zweite Siedepunkt auseinander. Es werden sich natürlich bei weiterer Druckerniedrigung bei allen Randsystemen erste und zweite Siedepunkte ausbilden, wodurch ein ganzes System von Isobaren erhalten wird. Hierbei schneiden sich die Isobaren gleichen Drucks für die verschiedenen Bodenkörper in Punkten der ternären Zweibodenkörperkurven. Hierdurch ist also durch die Ermittlung der Isobaren auch die Lage der Zweibodenkörperkurven bestimmt. Bei Druck-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 465 (1924).

erhöhung rücken der erste und zweite Siedepunkt im binären System immer näher aneinander, bis bei ihrem Zusammenfallen auch die sie verbindende Isobare im ternären System verschwindet. Bei höheren Drucken sind Gleichgewichte nur zwischen Schmelze und Dampf ohne Bodenkörper möglich. Natürlich kann auch vor dem Zusammenfallen der beiden Siedepunkte des binären Systems die kritische Kurve dieses Systems erreicht werden. Wir werden dann einen ersten und zweiten kritischen Punkt zu unterscheiden haben und erhalten eine ins Innere des ternären Systems sich erstreckende „kritische Kurve". Näheres hierüber in den Arbeiten von A. Smits und Schreinemakers[1]).

B. Die binären Systeme.

Im binären System *NaCl—NaOH* sind Siedepunkte und Dampfdrucke der Gemische nicht bekannt und wohl auch von geringerem Interesse. Über die Dampfdrucke von reinem *NaOH* liegen Messungen von H. v. Wartenberg und Ph. Albrecht[2]) vor. Der Siedepunkt bei 1 Atm. liegt bei etwa 1388°. Die Dampfdrucke des *NaCl* sind von H. v. Wartenberg[3]) und O. Ruff[4]) gemessen worden. Der Siedepunkt wurde von beiden übereinstimmend zu etwa 1440° gefunden.

Im System $NaOH—H_2O$ finden sich über die Dampfdrucke gesättigter *NaOH*-Lösungen (p, x-Diagramm) keine Angaben in der Literatur. Die Siedekurve bei 1 Atm. ist von G. Th. Gerlach[5]) bestimmt worden (vgl. die gestrichelte Linie in Fig. 3). Ihr unwahrscheinlicher Verlauf forderte zu einer Nachprüfung heraus. Es wurden deshalb in der von uns ausgearbeiteten Methode die Siedepunkte von 50 zu 50° ermittelt, wobei auch gleichzeitig die Punkte der Schmelzkurve bestimmt wurden. Es wurden dabei die folgenden Resultate gefunden (Tabelle 6).

Die Ergebnisse sind in Fig. 3, S. 169 dargestellt. Der abweichende Teil der Siedekurve Gerlachs ist gestrichelt.

Die Siedekurve läuft bis etwa 200° und 24% H_2O zusammen mit der von Gerlach, um bei höheren Temperaturen einen steileren Verlauf zu nehmen. Sie verläuft dann sehr steil an der T-Ordinate ent-

[1]) M. Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 427 (1903); A. Smits, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 663 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 193; **52**, 587 (1905); **54**, 498, 512 (1906); **67**, 454, 464 (1909); **76**, 445 (1911); F. A. H. Schreinemakers, Proc. Acad. Amsterdam **15**, 700 (1913); **18**, 116 (1916).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 160 (1921).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 162 (1921).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 147 (1921).

[5]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 418 (1887).

Tabelle 6.

Siedekurve (bei Atmosphärendruck) im System $NaOH—H_2O$.

% H_2O	% $NaOH$	Siedepunkt	Bemerkungen
0·0	100·0	1388	nach v. Wartenberg.
1·3	98·7	400	
3·3	96·7	350	
8·4	91·6	300	
14·5	85·5	250	
23·8	76·2	200	
47·0	53·0	150	
22·7	77·3	200	nach Gerlach.
45·4	54·6	150	nach Gerlach.

lang, um theoretisch beim Siedepunkt des $NaOH$ (1388° C) in diese einzumünden.

Die Versuchsergebnisse zeigen also, dass eine Berührung oder Überschneidung der Siedekurve mit der Schmelzkurve nicht stattfindet, wie es sich aus der Gerlachschen Siedekurve ergeben müsste, trotzdem Gerlach kein mit Bodenkörper siedendes Gemisch festgestellt hat.

Weiterhin ist die Siedekurve Gerlachs auch deshalb eine Unmöglichkeit, weil nach seinen Versuchen diese beim Schmelzpunkt des $NaOH$ in die T-Achse einzumünden scheint.

Im System $NaCl—H_2O$ ist die Siedekurve bei 1 Atm. von G. Th. Gerlach[1]) bestimmt. Bei 108·8° siedet die wässerige Lösung mit $NaCl$ als Bodenkörper bei konstanter Temperatur und 28·9% $NaCl$. Das p, x-Diagramm, d. h. die Dampfdrucke gesättigter $NaCl$-Lösungen, ist von Speranski[2]) u. a. untersucht und von + 24 bis + 108° bekannt ($NaCl$ wasserfrei als Bodenkörper).

Hier hatten wir uns die Aufgabe gestellt, den „zweiten Siedepunkt" bei Atmosphärendruck zu bestimmen. Es sei an die Roozeboomsche Fig. 114[3]) erinnert. Der zweite Siedepunkt kann auf zwei Wegen ermittelt werden.

1. Man lässt ein Gemisch von höherem Siedepunkt, als es dem zweiten Siedepunkt entspricht, abkühlen. Hierbei erreicht man die Schmelzkurve (Roozeboom: Kurve VE_1) $NaCl—H_2O$ und es scheidet sich längs dieser Kurve solange $NaCl$ aus, bis der zweite Siedepunkt (Roozeboom: Punkt E_1) erreicht ist. In diesem Punkt erstarrt dann

[1]) Loc. cit., Fussnote [5]), S. 192.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 521 (1910) und Landolt-Börnstein, S. 1392.
[3]) Loc. cit., Fussnote [4]), S. 190.

alles *NaCl* und sämtliches Wasser entweicht in Dampfform. Auf der Abkühlungskurve muss sich dieses Verhalten durch einen primären Knick (auf VE_1) und einen Haltepunkt (E_1) ausdrücken.

2. Man lässt eine Schmelze von höherer Temperatur, als es dem zweiten Siedepunkt entspricht, unter Überleiten von Wasserdampf, d. h. unter Sieden, abkühlen. Wir bewegen uns dann also längs der Siedekurve (Roozeboom: DE_1) abwärts, bis beim zweiten Siedepunkt (Roozeboom: E_1) alles *NaCl* unter Abgabe des Wassers erstarrt. Hier ist auf der Abkühlungskurve ein schärferer Haltepunkt als bei der ersten Methode zu erwarten, da alles *NaCl* auf einmal abgeschieden wird.

Es wurde nach dieser zweiten Methode verfahren; hierbei wurde für einen zu ermittelnden Punkt in einer Reihe von Versuchen die Temperatur des Siedegleichgewichts solange erniedrigt, bis die Temperatur des zweiten Siedepunkts unterschritten wurde, also ein mit Bodenkörper siedendes Gemisch auftrat. Durch diese Eingabelung liess sich der zweite Siedepunkt einwandfrei ermitteln, trotzdem während des Abkühlens im Wasserdampfstrom nicht gerührt werden konnte.

Der Knick ist nicht so scharf wie beim Erstarren von wasserfreiem *NaCl*, da der exothermen Reaktion der Kristallabscheidung die endotherme der H_2O-Abscheidung entgegen steht. Da die verdampfende Wassermenge sehr gering ist, so behält aber immerhin die exotherme Reaktion das Übergewicht. Die Wasserbestimmung wurde in einem besonderen Versuch bei einer Temperatur von etwa 5 bis 10° oberhalb des zweiten Siedepunkts vorgenommen. Wegen der Steilheit der Siedekurve ist dieser Fehler zu vernachlässigen. Auf diese Weise wurde der zweite Siedepunkt des $NaCl$—H_2O-Diagramms zu $780 \pm 5°$ C bei etwa $0{\cdot}2\% \pm 0{\cdot}2\%$ H_2O bestimmt.

Hierbei sei erwähnt, dass der Dampfdruck des *NaCl* bei 800° schon so erheblich ist, dass an den kühleren Stellen der Apparatur sich *NaCl* in Nadeln und zum Teil in Würfeln abschied. Diese Nadeln entsprechen aber scheinbar keiner anderen Kristallform, sondern sind wohl als Kristallskelette anzusprechen. Sie zeigen im Polarisationsmikroskop keinen Unterschied gegen *NaCl*-Würfel. Bei einigen Versuchen wurde durch dieses *NaCl* das Silberrohr der Apparatur verstopft. Die abgeschiedenen Kristalle wurden als *NaCl* analysiert. Das Natriumhydroxyd ist übrigens auch bei hohen Temperaturen in geringem Masse flüchtig, denn das zur Wasserbestimmung bei hohen Temperaturen abgetriebene Wasser aus ternären Mischungen zeigte deutlich alkalische Reaktion.

C. Das ternäre System.

Auch hier zerfiel die Untersuchung wie bei der Festlegung der Schmelzkurven in zwei Teile. Bis 170° wurden von v. Antropoff und Marcau die Siedepunkte von ternären an *NaCl* gesättigten Gemischen nach der üblichen Methode festgelegt [1]).

Bei den höheren Temperaturen bestimmten wir die Punkte der ternären Siedefläche ungesättigter Lösungen, indem wir, wie schon oben angegeben, das Siedegleichgewicht durch Überleiten von Wasserdampf von 1 Atm. bei konstanter Temperatur einstellten. Die Punkte der Siedekurve gesättigter Lösungen (zweite Siedekurve) wurden ebenso ermittelt wie der zweite Siedepunkt des Systems $NaCl—H_2O$, wobei vom reinen *NaCl* ausgegangen wurde. Die Resultate sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Die Abkühlungskurven der Gemische der zweiten Siedekurve weisen alle denselben Typus auf (siehe auch S. 184) und zeigen deutlich den Haltepunkt *a* (Tabelle 3) bei der Temperatur von *F'*. Punkte der „ersten Siedekurve" oberhalb 170° festzulegen ist uns nicht gelungen;

Tabelle 7. Die 1 Atm.-Isobare im System $NaOH—NaCl—H_2O$.

a) Ausgangsschmelze: 95% *NaOH* — 5% *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Siedepunkt	Bemerkungen
1·6	93·5	4·9	400	
2·5	92·5	4·9	350	
6·3	89·0	4·7	300	
9·7	85·8	4·5	250	
17·2	78·7	4·1	200	
45·8	51·9	2·3	150	

b) Ausgangsschmelze: 90% *NaOH* — 10% *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Siedepunkt	Bemerkungen
0·9	89·2	9·9	400	
1·1	89·0	9·9	350	herausfallender Wert.
5·2	85·3	9·5	300	
9·0	81·9	9·1	250	
13·9	77·5	8·6	200	
20·3	71·7	8·0	150	mit Bodenkörper [2]).

[1]) Loc. cit., Fussnote [1]), S. 161.

[2]) Siehe Fussnote [3]), S. 185.

c) Ausgangsschmelze: 85% *NaOH* — 15% *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Siedepunkt	Bemerkungen
10·0	76·5	13·5	217	2. Siedepunkt. (Schwankende Werte.) Bodenkörper: α-Kristalle.

d) Ausgangsschmelze: 80% *NaOH* — 20% *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Siedepunkt	Bemerkungen
0·6	79·5	19·9	400	
1·8	78·6	19·6	350	
3·4	77·3	19·3	300	
3·6	77·1	19·3	277	2. Siedepunkt.
6·8	74·6	18·6	250	Bodenkörper: α-Kristalle.

e) Ausgangsschmelze: 70% *NaOH* — 30% *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Siedepunkt	Bemerkungen
1·0	69·3	29·7	400	
1·8	68·7	29·5	350	
1·5	69·0	29·5	300	

f) Ausgangsschmelze: 60% *NaOH* — 40% *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Siedepunkt	Bemerkungen
0·3	59·8	39·9	450	
0·5	59·7	39·8	400	
1·4	59·2	39·4	350	
1·4	59·2	39·4	345	2. Siedepunkt.
0·8	59·5	39·7	300	Bodenkörper: β-Kristalle.

g) Ausgangsschmelze: 40% *NaOH* — 60% *NaCl*.

% H_2O	% *NaOH*	% *NaCl*	Siedepunkt	Bemerkungen
0·3	39·9	59·8	569	2. Siedepunkt. Bodenkörper: β-Kristalle.

h) Ausgangsschmelze: 20% $NaOH$ — 80% $NaCl$.

% H_2O	% $NaOH$	% $NaCl$	Siedepunkt	Bemerkungen
0·2	20·0	79·8	680	2. Siedepunkt. Bodenkörper: β-Kristalle.

jedoch wurden bei einem Gemisch, das $NaOH$ und $NaCl$ im Verhältnis 85 zu 15 enthielt, noch Werte für den zweiten Siedepunkt gefunden, die jedoch starke Schwankungen zwischen 208 und 230° zeigten, so dass wohl in diesem Punkt der Wendepunkt der Siedekurve liegt. Bei $NaOH$-reicheren Gemischen konnten keine zweiten Siedepunkte mehr festgestellt werden, wohl aber ein mit Bodenkörper siedendes Gemisch von der Ausgangszusammensetzung 90% $NaOH$ und 10% $NaCl$ bei 150°, das wohl dem 150°-Siedepunkt von v. Antropoff und Marcau entspricht. Der tiefste von uns genau bestimmte Punkt der Isobare liegt bei 270°. Der fehlende Ast der Siedekurve zwischen 170 und 230° wurde interpoliert. Hierbei konnte wegen der starken Krümmung der Kurve nicht sichergestellt werden, ob sie innerhalb der Flächen $aEGDA$ und $DBUG$ verläuft oder ob sie sich unter Umschlingung des Punktes G noch in das Feld $EGUb$ erstreckt. Bei niedrigeren Drucken als einer Atmosphäre wird bestimmt von ihr dies Gebiet der $NaOH$-Abscheidung durchlaufen werden, während dies bei höheren Drucken bestimmt nicht eintreten wird.

In den Fig. 9 und 10 ist der Verlauf der 1 Atm.-Isobare (= Siedekurve) strichpunktiert eingezeichnet.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe man binäre und ternäre Systeme mit einer flüchtigen Komponente bei höheren Temperaturen durch thermische Analyse bei Atmosphärendruck untersuchen kann. Es kann auf diese Weise das Schmelzdiagramm und die Lage der 1 Atm.-Isobare (= Siedekurve) bestimmt werden.

2. Es wurde auf diese Weise das System $NaCl—NaOH—H_2O$ untersucht.

a) Das binäre System $NaCl—NaOH$ wurde einer Nachprüfung unterzogen und im grossen ganzen die Werte Scarpas bestätigt.

b) Im binären System $NaOH—H_2O$ wurde das Schmelzdiagramm vervollständigt. Die Siedekurve wurde neu bestimmt.

Die Siedekurve Gerlachs wurde hierdurch von 200° C aufwärts korrigiert.

c) Der „zweite Siedepunkt" des Systems $NaCl—H_2O$ wurde bestimmt.

d) Das ternäre System $NaCl—NaOH—H_2O$ wurde im Temperaturbereich von 150 bis 800° C untersucht und das Schmelzdiagramm vervollständigt. Die 1 Atm.-Isobare wurde im Bereich von 270 bis 800° C bestimmt und ihr wahrscheinlicher Verlauf bis 170° abwärts interpoliert.

3. Es wird das Verhalten von ternären Systemen mit Mischkristallen beim Auftreten von Umwandlungspunkten bei den Komponenten theoretisch untersucht und eine Übersicht über den Verlauf der Isobaren in ternären Systemen mit Berücksichtigung des zweiten Siedepunktes gegeben.

Herrn Prof. Dr. G. Bredig, in dessen Institut der grösste Teil der Arbeit ausgeführt wurde, sagen wir für sein freundliches Entgegenkommen und sein Interesse an der Arbeit unseren aufrichtigsten Dank. Ebenso danken wir der Koholyt A.-G. für die grosszügige, finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Bonn, Physik.-chem. Abteilung des Chem. Instituts der Universität.
April 1926.

Untersuchungen über Ioneninteraktion.

Von

E. Güntelberg.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Kopenhagen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 26.)

Inhalt.

Einleitung. — Experimenteller Teil. I. $AgNO_3$-Titrierungen. II. Elektrometrische Messungen. A. Die Messungsmethode. B. Die Messungen: a) HCl 0·01 bis 1 mol., b) $(HCl + KCl)$ 0·1 mol., c) $(HCl + NaCl)$ 0·1 mol., d) $(HCl + CsCl)$ 0·1 mol., e) $(HCl + LiCl)$ 0·1 mol. III. Löslichkeitsbestimmungen von Nitrorhodanotetraminkobaltichlorid in 0·1 mol. HCl, $LiCl$, $NaCl$, KCl und $CsCl$. — Theoretischer Teil. I. Die Hypothese über die lineare Variation von Aktivitätskoeffizienten und osmotischem Koeffizienten bei konstanter Totalkonzentration. II. Brönsteds Theorie der spezifischen Interaktion und die Berechnungen von Debye-Hückel.

Einleitung.

In den letzten 10 bis 15 Jahren ist — besonders durch amerikanische Forscher — eine grosse Arbeit über Bestimmungen der Abweichungen der starken Elektrolyten von den Gasgesetzen, oder wie man heute lieber sagt: über Aktivitätskoeffizienten solcher Stoffe ausgeführt worden. Untersuchungen dieser Art sind aus zwei Gründen von besonderem Interesse. Teils verursacht die noch sehr mangelhafte Kenntnis der Aktivitäten grosse Schwierigkeiten bei allen Bestimmungen von Konstanten, welche die Gleichgewichtsverhältnisse in Elektrolytlösungen beherrschen — die Stärke von Säuren und Basen, Dissoziationskonstanten von Komplexionen usw.; man ist wohl meistens darüber klar, dass es unrichtig ist, die durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen „Dissoziationsgrade" als Aktivitätskoeffizienten in den thermodynamischen Gleichungen zu gebrauchen; so z. B. ist in einer 0·5 mol. $CuSO_4$-Lösung $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty} = 0{\cdot}27$, der Aktivitätskoeffizient aber $f = 0{\cdot}07$; wenn dieses unrichtige Verfahren dennoch stets ziemlich allgemein ist, beruht es wohl auf der Unsicherheit, mit der eine Aktivitätsschätzung speziell in Mischungen, noch behaftet ist. Teils kann

man hoffen, dass man durch genaue Aktivitätsmessungen unter Anwendung der von Bjerrum entwickelten Theorie der „vollständigen" Dissoziation der starken Elektrolyten und der darauf gebauten sehr bedeutsamen Berechnungen von Debye und Hückel wichtige Aufklärungen sowohl über die Frage von der Natur der Lösungen (Solvatation u. dgl.) als über die Kenntnis der Eigenschaften der einzelnen Ionen (ihre Grösse, Deformierbarkeit usw.) erreichen könne.

Die Mehrzahl der vorliegenden Aktivitätsbestimmungen sind mit einem einzelnen Elektrolyten vorgenommen, dessen Aktivitätskoeffizient als Konzentrationsfunktion bestimmt ist. Messungen dieser Art müssen ausserordentlich genau sein, wenn man aus solchen von verschiedenen Forschern mit verschiedener Apparatur durchgeführten Messungen etwas über die Faktoren, welche die Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten bei den verschiedenen Elektrolyten vom selben Typus und in derselben Konzentration beherrschen, schliessen will. — Und es ist gewiss dieses Problem, an welches das Hauptinteresse heute geknüpft ist, nachdem es Debye und Hückel gelungen ist eine vollständige und wahrscheinlich vollständig richtige Lösung aller Fragen der thermodynamischen Verhältnisse hochverdünnter Elektrolytlösungen zu geben, und nachdem es durch Theorie und Experiment gelungen ist, den Einfluss sowohl des Elektrolyttypus als der Konzentration auf den Aktivitätskoeffizienten in groben Hauptzügen darzulegen. — Wahrscheinlich ist es zweckmässiger, Aktivitätskoeffizienten oder osmotische Koeffizienten einzelner besonders geeigneter Elektrolyten zu bestimmen und dann die Unterschiede dieser und analog gebauter Elektrolyte in gleich starken Lösungen zu messen; auf die sehr schwierigen Bestimmungen in stark verdünnten (aber noch nicht hochverdünnten) Lösungen kann dann für die grosse Mehrzahl der Stoffe verzichtet werden; und es muss unzweifelhaft einfacher sein, z. B. Gefrierpunktsdifferenzen isotyper Elektrolyte in derselben Konzentration, oder Konzentrationsdifferenzen solcher in Lösungen mit genau demselben Dampfdruck zu bestimmen als von reinem Wasser ausgehend Gefrierpunkts- oder Dampfdruckdepressionen mit derselben absoluten Genauigkeit zu messen. Noch einfacher würde sich diese Differenzbestimmung gestalten, wenn man mit Löslichkeitsbestimmungen durchkommen könnte. Die Löslichkeiten eines schwerlöslichen Elektrolyten (z. B. $AgCl$) in verschiedenen anderen Elektrolyten (z. B. KNO_3 und $NaNO_3$) ergeben uns direkt nur die Aktivitätskoeffizientendifferenz des $AgCl$; es dürfte aber möglich sein hieraus auf den Unterschied der Koeffizienten des KNO_3 und $NaNO_3$ zu schliessen. Es wird in der vor-

liegenden Arbeit versucht durch elektrische Messungen des Potentials von *HCl* in Mischungen mit *LiCl*, *NaCl*, *KCl* oder *CsCl* von der Totalkonzentration 0·1 mol. die Differenzen der osmotischen Koeffizienten der 0·1 mol. Lösungen dieser fünf Stoffe zu bestimmen; ich glaube nachweisen zu können, dass die auf diesem Wege gewonnenen Gefrierpunkte für 0·1 mol. *NaCl*, *LiCl* und *CsCl* genauer sind als die existierenden direkten Bestimmungen. Hierzu sind aber theoretische Betrachtungen notwendig, namentlich die von Brönsted entwickelte Theorie der „spezifischen Interaktion", welche im theoretischen Teil ausführlich behandelt werden soll; und die Arbeit gestaltet sich deshalb zugleich zu einer Untersuchung und Bestätigung der Zuverlässigkeit dieser Theorie.

Viele Forscher haben Potentialmessungen in Elektrolytlösungen ausgeführt; in der grossen Mehrzahl dieser Arbeiten ist aber nur die Potentialänderung eines einzelnen Ions durch Zusatz von „Neutralsalz" bestimmt worden. Solche Arbeiten können möglicherweise als eine erste Orientierung Bedeutung haben, für ein exaktes Studium der Aktivitätsverhältnisse in Mischungen sind sie aber durchgängig von geringem Wert, weil unsere Kenntnis von den bei solchen Messungen mit Notwendigkeit auftretenden Diffusionspotentialen und deren Reproduzierbarkeit leider noch gar zu gering sind; man spricht zwar von einer „Eliminierung" der Diffusionspotentiale, ja sogar von einer „vollständigen Vernichtung" derselben, man kann sie aber nur verkleinern, und ihre Variation wird in der Regel eine Unsicherheit von $^1/_2$ bis 1 Millivolt hervorrufen[1]). Die individuellen Verschiedenheiten isotyper Elektrolyten werden aber in 0·1 mol. Lösung durch Potentiale eben dieser Grössenordnung gemessen; es ist also unbedingt notwendig Diffusionspotentiale zu vermeiden.

Die einzigen Forscher, welche Aktivitäten in Mischungen durch Elemente ohne Diffusionspotential studiert haben, scheinen H. S. Harned[2]), N. E. Loomis, J. L. Essex und M. R. Meacham[3]), Ming Chow[4]) und in der letzten Zeit wieder H. S. Harned[5]) zu sein; sie haben alle *HCl*-Potentialänderungen durch Zusatz von Salzen, speziell *KCl*, gemessen.

[1]) So bekümmern sich viele Forscher gar nicht um das Diffusionspotential zwischen 0·1 norm. *KCl* und einer gesättigten Lösung dieses Stoffes, das die Grössenordnung 0·8 Millivolt hat.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1808 (1920) und H. S. Harned und N. Brumbaugh, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2729 (1922).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1133 (1917).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 497 (1920).

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 326 (1926).

Alle diese Forscher haben Kalomelelektroden angewandt; diese scheinen aber in sauren Lösungen wenig zuverlässig zu sein. So finden Harned und Brumbaugh durch Kontrollmessungen mit Silberchloridelektroden für die Elemente:

$$H_2 \mid 0{\cdot}01 \text{ mol. } HCl + 0{\cdot}1 \text{ mol. } KCl \mid AgCl \mid Ag$$

und

$$H_2 \mid 0{\cdot}001 \text{ mol. } HCl + 0{\cdot}1 \text{ mol. } KCl \mid AgCl \mid Ag$$

die elektromotorischen Kräfte $\pi_1 = 0{\cdot}40972$ Volt und $\pi_2 = 0{\cdot}46884$ Volt (25° C); bei Ersatz von $AgCl \mid Ag$ durch $HgCl \mid Hg$ werden $\pi_1' = 0{\cdot}45618$ Volt und $\pi_2' = 0{\cdot}51713$ Volt gefunden; diese Zahlen geben $\pi_2 - \pi_1 = 0{\cdot}05912$ Volt und $\pi_2' - \pi_1' = 0{\cdot}06095$ Volt. Es soll indessen $\pi_2 - \pi_1 = \pi_2' - \pi_1'$, weil beide Differenzen ein Mass für denselben Prozess: Überführung eines Mols HCl von der einen Lösung in die andere darstellen. Es sind ohne Zweifel die Kalomelelektroden, die am wenigsten zuverlässig sind; denn die Messungen Harneds mit $AgCl$-Elektroden ohne KCl-Zusatz stimmen auf einige Zehntel Millivolt mit denen von A. A. Noyes und J. Ellis[1]) und G. A. Linhart[2]) überein. Mit $HgCl$-Elektroden in saurer Lösung ist die Genauigkeit dann kaum grösser als 0·5 Millivolt. Grössere Genauigkeit kann man auch bei Loomis, Essex und Meacham und bei Chow nicht erwarten, welche beide Mischungen von HCl und KCl mit konstanter Totalkonzentration 0·1 mol. untersuchten. Die drei erstgenannten Forscher finden, dass der Aktivitätskoeffizient des HCl vermindert wird um einen Betrag, welcher 1·4 Millivolt entspricht, wenn man in 0·1 mol. HCl fast alle Wasserstoffionen durch Kaliumionen ersetzt; Ming Chow dagegen kommt zu dem Resultate, dass der Aktivitätskoeffizient innerhalb der Versuchsfehler als konstant betrachtet werden kann[3]). Auf die neue Arbeit von Harned, welche eine ziemlich regelmässige Verminderung auf zuletzt 0·8 bis 1·0 Millivolt anzeigt, soll später eingegangen werden. Welche dieser Arbeiten die beste ist, ist von vornherein schwierig zu beurteilen. Was man aus ihnen sehen kann, ist, dass die Variationen des Aktivitätskoeffizienten höchstens von einer 1 bis 2 Millivolt entsprechenden Grösse sind, und dass es deshalb für ihre Bestimmung notwendig ist, die Elemente mit absoluter Sicherheit auf 0·1 Millivolt genau, wenn möglich noch bedeutend besser, reproduzieren zu können.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1175 (1919).

[3]) Chow findet, dass der Aktivitätskoeffizient in 0·1 mol. HCl 1·3% grösser ist als in 0·01 mol. $HCl + 0{\cdot}09$ mol. KCl, ein Betrag, der 0·65 Millivolt entspricht, ungefähr die Hälfte von dem, den Loomis und seine Schüler gefunden haben; bei niedrigeren HCl-Konzentrationen findet er (fehlerhaft), dass der Koeffizient aufs neue ansteigt bis zu demselben Wert wie im reinen HCl.

Experimenteller Teil.

I. $AgNO_3$-Titrierungen.

Messungen von HCl-Potentialen mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertsteln Millivolt anzustreben hat keinen Sinn, wenn man sich nicht erst sichert, dass die Lösungen, welche angewandt werden, Chlorwasserstoff- und Chloridkonzentrationen haben, die mit einer dieser entsprechenden Sorgfalt definiert sind. Eine Änderung von 4 % in der Stärke einer Salzsäure ändert nun das Potential sowohl der H_2- als auch der $AgCl$-Elektrode um 1 Millivolt, die Spannung des Elementes also um 2 Millivolt; eine Potentialbestimmung auf 0·01 Millivolt fordert darum dass die Konzentration der Salzsäure mit einer Genauigkeit von 1 : 5000 bekannt sein soll. Der Chloridinhalt der festen Chloride oder Chloridlösungen, welche für die Mischungen angewendet werden, soll aus derselben Ursache mit einer Genauigkeit von 1 : 2500 bekannt sein, wenn 0·01 Millivolt reelle Bedeutung haben soll. Mittels eines Nephelometers lassen sich ja gravimetrische Bestimmungen leicht mit dieser (und grösserer) Genauigkeit durchführen; aber auch die gewöhnliche Volhardsche $AgNO_3$-Titrierung lässt sich ohne Schwierigkeit so verfeinern, dass sie eine Genauigkeit dieser Grössenordnung $^1/_2$ bis $^1/_5$ ‰ gibt. Man braucht dann etwa 200 cm^3 $AgNO_3$ (0·1 norm.), welche durch Wägung bestimmt werden, und titriert nach Filtrierung und Auswaschung mit kaltem, ein wenig HNO_3-haltigem Wasser ($3 \cdot 10$ cm^3) den Überschuss mit 3 bis 6 cm^3 $KSCN$ (0·1 norm.) zurück, indem die Löslichkeit des Silberrhodanides während des Zusatzes der letzten Tropfen $KSCN$ durch Abkühlung bis 0° heruntergedrückt wird. Die Rhodanidmenge wird natürlicherweise ebenfalls durch Wägung bestimmt; die Menge des als Indikator gebrauchten Ferrinitrats (in verdünnter HNO_3) soll reichlich sein — wenigstens 10 cm^3 einer 20 %igen Lösung. Selbstverständlich müssen sowohl Ferrinitrat als Salpetersäure absolut chloridfrei sein.

In dieser Weise bekommt man augenscheinlich nur einen Vergleich zwischen z. B. einer Salzsäure und einem oder zwei Chloriden, deren Reinheit man vertrauen zu können glaubt. Die reinsten Präparate Kahlbaums von $NaCl$ („zur Analyse mit Garantieschein") und KCl („Kahlbaum") besitzen aber nach einer einzigen Umkristallisation (um Staub, Filtrierpapier, Glasscherben u. dgl. zu entfernen) unzweifelhaft einen weit grösseren Reinheitsgrad als hierzu notwendig; und durch Schmelzung im Platintiegel (im elektrischen Ofen) bekommt man sie vollständig wasserfrei. Hierdurch geben sie zwar etwas HCl ab;

den Chlorverlust habe ich aber durch wiederholte Untersuchungen nie grösser als 1 : 15000 bei vorsichtiger KCl-Schmelzung gefunden, und bei $NaCl$ immer bedeutend geringer. Einige Einstellungen von einer etwa 0·1 norm. $AgNO_3$ auf geschmolzenes KCl und $NaCl$ sollen hier angeführt werden um einen Eindruck von der durchschnittlich erreichten Genauigkeit zu geben. In 1000 g $AgNO_3$ werden folgende Anzahl Mol gefunden: 0·09923, 0·09929, 0·09928, 0·09936, 0·09931 mit KCl; dann 0·09930 und 0·09930 mit $NaCl$; im Mittel 0·09930 ± 0·00003.

Dass sich systematische Fehler nicht anhäufen, kann aus folgenden Analysen gesehen werden. Durch $AgNO_3$-Titrierung wird in einem umkristalllsierten, getrockneten NH_4Cl-Präparate 100·00 %, 99·94 %, 100·00 % NH_4Cl gefunden, Mittel 99·98 %. Dann wird der NH_3-Gehalt durch Destillation mit $NaOH$, Aufnahme in einer 0·1 norm. HCl-Lösung (auf dasselbe $AgNO_3$ eingestellt) und Titrierung mit 0·02 norm. $NaOH$ (auf die Salzsäure eingestellt) zu 99·92 % und 100·02 % NH_4Cl, Mittel 99·97 % gefunden.

II. Elektrometrische Messungen.

A. Die Messungsmethode.

Das für die Potentialmessungen angewandte Element bestand aus einer Wasserstoffelektrode *a* und einer Silber-Silberchloridelektrode *b* (siehe die Fig. 1, S. 207). Die Wasserstoffelektrode war von dem gewöhnlichen Typus, aus Platin mit einer ziemlich dicken Schicht Platinschwarz überzogen. Der Wasserstoff, elektrolytisch entwickelt aus KOH, wird nach Waschen mit Wasser um Sauerstoffspuren zu entfernen durch eine Schicht mehrmals oxydierten und reduzierten, auf etwa 450° erwärmten Kupfers geleitet, danach durch eine Spiralwaschflasche mit 0·1 mol. HCl und dann in das im Thermostat stehende Element, wo er erst die Waschflasche *A* passiert, dann die Elektrode umspült und zuletzt durch das Hahnrohr in die Luft frei hinausläuft (kein Ventil); auf das Hahnrohr wurde aber ein langes Stück Gummischlauch geschoben, um die Diffusion von Luft an die Elektrode zu vermindern. In der Figur ist nur eine Elektrode gezeichnet; in Wirklichkeit aber waren auf einem Rohre, senkrecht auf dem Verbindungsrohre *F*, zwei Elektrodengefässe, jedes mit seiner Waschflasche und seinem Zuführungsbehälter *B* angebracht. Mittels *B* kann die Lösung um die Wasserstoffelektrode erneuert werden, so dass die Elektrode nur für Neuplatinierung heraufgenommen wird. In den angewandten Lösungen, deren Wasserstoffionenkonzentrationen nur von 0·1 mol. bis 0·01 mol. wechselten, wurden keine Schwierigkeiten bei den Wasserstoffelektroden gefunden;

die beiden Elektroden differierten selten mehr als 0·01 Millivolt (nie, glaube ich, mehr als 0·02 Millivolt), und Neuplatinierungen verursachten auch nur Änderungen von dieser Grösse. Platinierungslösungen wechselnder Zusammensetzung, sowohl mit als ohne Bleiacetatzusatz, wurden verwendet, ebenso wie die zur Platinierung gebrauchte Stromstärke und Zeit innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert wurden, ohne dass dieses wahrnehmbare Änderungen in der Funktion der Elektroden mit sich führte[1]). Die Einstellung der Elektroden, welche vollständig in der Lösung eingetaucht waren, dauerte meistens etwa 2 Stunden; danach wurde in 3 oder 4 Stunden gemessen, in denen die Spannung konstant war oder höchstens 0·02 Millivolt höher wurde; bei Fortsetzung in noch längerer Zeit wächst die Spannung meistens noch 0·01 bis 0·02 Millivolt; hierauf wurde aber bei den relativen Messungen dieser Arbeit keine Rücksicht genommen.

Folgende Messungen der beiden Wasserstoffelektroden (der einen *AgCl*-Elektrode gegenüber) zeigen, dass sie normal arbeiten (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1.

Stunden nach dem Beginn	H_2-Elektrode 1	H_2-Elektrode 2
2	0·35319	0·35321
3	0·35320	0·35321
4	0·35321	0·35321
5	0·35321	0·35321
6	0·35321	0·35321
7	0·35321	0·35322
9	0·35322	0·35322

Tabelle 2.

Nächster Tag ohne Wechsel der Lösungen.

Stunden nach dem Beginn	H_2-Elektrode 1	H_2-Elektrode 2
sofort	0·35321	0·35320
1	0·35321	0·35321
$2^1/_2$	0·35322	0·35322
4	0·35322	0·35322
5	0·35322	0·35322
6	0·35322	0·35322

Während die Wasserstoffelektroden also keine Schwierigkeiten darboten, machten die Silberchloridelektroden um so mehr. Die allgemein bekannten Methoden zu ihrer Darstellung wurden geprüft, gaben aber nicht befriedigende Resultate. Wie amerikanische Forscher habe auch ich gefunden, dass Silber, aus cyanidhaltigen Lösungen elektrolytisch ausgeschieden (nach Jahn u. a.), ein negativeres Potential annahm als Silber, elektrolytisch aus $AgNO_3$ ausgeschieden (nach Linhart), durch Erwärmung von Ag_2O (nach Lewis) oder durch Reduktion von $AgNO_3$ mit $FeSO_4$ (nach Brönsted); die drei letzten

[1]) Doch soll man nicht das zur Platinierung angewandte H_2PtCl_6 reinigen, siehe H. T. Beans und L. P. Hammett, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1215 (1925).

Methoden geben aber Silberpräparate, deren Potentiale bis auf wenige Hundertstel Millivolt (oder genauer) übereinstimmen. Selbst aber mit Silber, nach einer dieser Methoden dargestellt, konnte ich nicht wie G. A. Linhart[1]) oder R. H. Gerke[2]) gute Resultate erlangen. Bei weitem bessere bekam ich nach der Methode von A. A. Noyes und J. Ellis[3]): Überziehung eines spiralgewundenen Platindrahtes mit Ag_2O, welches dann durch Erhitzung im elektrischen Ofen bis etwa 500° in Ag und dann wieder elektrolytisch zu $AgCl$ umgewandelt wird; von vier Elektroden, in dieser Weise dargestellt, stimmten drei auf 0·02 Millivolt überein und die vierte differierte weniger als 0·1 Millivolt von diesen. In 0·1 mol. HCl der Wasserstoffelektrode gegenüber vergrösserten sich aber die Spannungen von Tag zu Tag, während auch die Abweichungen wuchsen; nach dem Verlaufe einer Woche hatten sich im Mittel die Spannungen um ein Paar Zehntel Millivolt vergrössert, und die Abweichungen hatten Werte derselben Grösse erreicht.

Ein schönes Prinzip für den Bau dieser und gleichartiger Elektroden hat J. N. Brönsted[4]) angegeben, indem er die Elektrode auf einem Büschel Baumwolle in einem Glasrohre so unterbringt, dass sie im Elektrodengefässe selbst ausgewaschen werden kann; dadurch erreicht man den grossen Vorteil, dass dieselben Elektroden eine ganze Messungsreihe hindurch angewandt werden können, wodurch ihre Reproduzierbarkeit unwesentlich, dagegen ihre Konstanz der dominierende Faktor wird. Wegen dieser Zweckmässigkeit wurde die Brönstedsche Elektrode den anderen vorgezogen; aber auch mit dieser war es mir anfangs nicht möglich, gute Resultate zu bekommen. Es zeigte sich aber jetzt ziemlich schnell, dass die Ursache der schlechten Funktionierung aller Elektroden im Sauerstoffgehalt der Lösungen lag, indem die Reaktion:

$$2\,Ag + 2\,HCl + O \rightarrow 2\,AgCl + H_2O$$

mit einer bedeutsamen Geschwindigkeit verläuft, wenn das Silber in reaktionstüchtiger Form dargestellt ist. Hierdurch verkleinert sich der Cl^--Inhalt der Lösung, und die elektromotorische Kraft steigt.

Es ist jedoch leicht die Sauerstoffkonzentration, welche bei Sättigung mit Luft sehr nahe 10^{-3} äquiv.-norm. ist, so weit zu verringern, dass diese Ursache einer Potentialsteigerung in Lösungen, welche 0·1 mol. im Chlorion sind, ihre Bedeutung verliert. Dennoch steigt das Potential beim Waschen der Elektroden um mehrere Zehntel, bisweilen sogar

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1175 (1919).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1684 (1922).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917).
[4]) D. kgl. danske Videnskabernes Selskabs math.-fys. Meddelelser III, Nr. 9 (1920).

ein ganzes Millivolt, wenn die Lösungen nur sauerstoffarm, nicht aber sauerstofffrei sind; vermutlich scheidet sich das gebildete $AgCl$ nur sehr langsam kristallinisch ab, so dass die Gleichgewichtskonzentration der Silberionen erst nach langen Zeiten erreicht wird; weil die Ag^+-Konzentration nur etwa 10^{-9} ist, vermögen selbst Spuren von Sauerstoff sich geltend zu machen.

Es ist deshalb notwendig, so weitgehend wie überhaupt möglich den Sauersoff aus den angewandten Lösungen zu entfernen; dies geschah durch etwa fünfstündiges Hindurchleiten von Stickstoff in dem in der Fig. 1 mit D bezeichneten Gefässe. Der Stickstoff, einer Bombe entnommen, wurde durch Passieren einer 40 cm langen Schicht

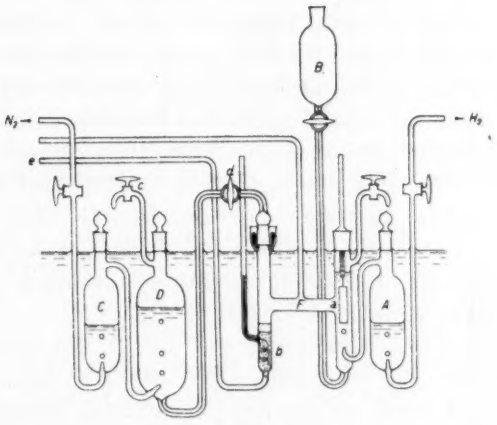


Fig. 1.

reduzierten, im elektrischen Ofen auf etwa 450° erhitzten Kupfers (vielmals oxydiert und wieder reduziert) von Sauerstoff befreit; nach Waschen in Spiralwaschflaschen mit KOH und 0·1 mol. HCl trat er in den Thermostat ein, wo er erst die Waschflasche, welche mit derselben Lösung wie D beschickt ist, passiert. Wenn der Hahn c geschlossen wird, während d und das Rohr e, durch welches bei Heberwirkung schwach gesaugt wird, geöffnet werden, wird die Lösung von D durch die Elektrode b und dann durch e herausgedrückt; b besteht zu oberst aus einer Schicht $AgCl$, dann aus einer Mischung von Ag und $AgCl$, die rings um einen spiralig gewundenen Platindraht liegt; zu unterst befindet sich ein Büschel Baumwolle, welches durch eine Einengung im Rohre festgehalten wird. Weil gewöhnlichem, gefälltem Chlorsilber wohl kaum eine genau definierte Löslichkeit zukommt, wird ein kristal-

linisches Präparat, gewonnen aus einer Lösung in Ammoniakwasser, durch langsames Verdunsten des NH_3 (über verdünnter Schwefelsäure) angewendet. Wie bei den Wasserstoffelektroden waren auch hier durch ein Rohr, senkrecht auf *F*, zwei Elektroden, jede mit ihren Behältern *D* und *C*, angebracht; die Elektroden waren durch Umwickeln mit Gummischlauch und Isolierband und einen Überzug von Galoschenlack gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt; sie können dann ohne Zweifel jahrelang verwendet werden ohne Änderungen zu erleiden.

Schwierig ist es, den angewandten Stickstoff von jeder Spur Sauerstoff frei zu bekommen, und das gelang mir vielleicht nie vollständig; von da stammen ohne Zweifel in der Hauptsache die kleinen Abweichungen zwischen Messungen mit einer und derselben Lösung, welche bei besonders unglücklichen Verhältnissen bis ungefähr 0·1 Millivolt steigen können. Ich habe probiert, nach dem Kupfer den Stickstoff über pyrophorisches Eisen zu leiten; das Resultat aber wurde nicht wesentlich verbessert. Natürlicherweise befinden sich zwischen dem Ofen mit dem Kupfer und dem Elektrodengefäss keine Gummischlauchverbindungen; Hähne und eingeschliffene Stopfen sind wohl aber nicht absolut dicht; und die Austreibung der Luft ist wohl auch selbst mit dem reinsten Stickstoff in 5 Stunden nicht vollständig; ich habe jedoch mehrmals ohne Erfolg die Stickstoffdurchleitung 24 Stunden lang fortgesetzt. Wenn die Lösungen sehr sauerstofffrei sind, hat das Element gleich nach dem Waschen, ja selbst während dessen, die richtige Spannung; meistens aber stieg die Spannung durch das Waschen. Wenn dieses Steigen höchstens einen Betrag von 0·05 Millivolt erreichte, nahm ich den Stickstoff als befriedigend rein an, indem dann die Spannung in der Regel im Laufe der Nacht wieder auf den ursprünglichen Wert fiel. Deshalb wurden die Messungen erst einen oder zwei Tage nach dem Waschen vorgenommen; längere Ruhezeit ändert meistens nicht (oder nur ganz geringfügig) die Elektroden; mehrmals sind sie drei Wochen hindurch binnen 0·02 Millivolt konstant gewesen.

In einer sorgfältigen Arbeit hat R. H. Gerke[1]) offenbar keine Wirkung des Luftsauerstoffs auf seine *AgCl*-Elektroden entdecken können; er verdrängt nämlich in der Regel die Luft mit Stickstoff um seine Metallelektroden (*Pb*, *Tl*) zu schützen; beim Elemente $Ag \mid AgCl \; HCl_{1\,mol.} \; HgCl \mid Hg$ erklärt er aber dieses für unnötig. Dass aber wirklich eine Potentialsteigerung durch den Sauerstoff in 0·1 mol. *HCl*-Lösung einsetzt, zeigen die folgenden Messungen (Tabelle 3 und 4) gegen die eine

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1684 (1922). Möglicherweise ist bei so konzentrierten Lösungen wie 1 mol. die Bedeutung des Sauerstoffs nur gering.

H_2-Elektrode, wo durch längere Zeit konstante Elektroden mit einer Lösung, die mit Luft gesättigt war, gewaschen wurden:

Tabelle 3.

	Vor dem Waschen	Kurz nach dem Waschen	Nach 3 Stunden	Nach 1 Tag	Nach 2 Tagen	Nach 6 Tagen
AgCl-Elektrode I	0·35319	0·35345	0·35349	0·35354	0·35351	0·35353
AgCl-Elektrode II	0·35316	0·35343	0·35351	0·35367	0·35359	0·35352

Dann wurden die Elektroden mit einer möglichst sauerstofffreien Lösung gewaschen:

Tabelle 4.

	Nach 1 Waschung	Nach 2 Waschungen	Nach 3 Waschungen
AgCl-Elektrode I	0·35324	0·35320	0·35321
AgCl-Elektrode II	0·35322	0·35317	0·35318

Der Sauerstoff bewirkt also eine Steigerung bis auf 0·5 Millivolt; da seine Konzentration (0·001 äquiv.-norm.) 1% der der Chlorionen entspricht, sollte man nur 0·25 Millivolt erwarten; ausser der Konzentrationsänderung der Salzsäure in der Elektrode muss der Sauerstoff also eine andere Wirkung haben, wie erwähnt vermutlich spurenhafte Bildung von *AgCl* eines zu hohen Potentials. Beim Waschen mit sauerstofffreier Lösung wird dieses aber schnell wieder entfernt und die ursprüngliche elektromotorische Kraft stellt sich aufs neue ein. — Auch haben schon G. Bodländer und W. Eberlein[1]) und später J. N. Brönsted[2]) eine Einwirkung von Sauerstoff auf *Ag* | *AgJ*-Elektroden gefunden, was auch eine Einwirkung auf *Ag* | *AgCl* sehr wahrscheinlich macht[3]).

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 197 (1904).

[2]) Loc. cit., S. 206.

[3]) Auch auf die Kalomelelektrode wirkt sicherlich der Sauerstoff ein, oxydiert wohl aber hier die Mercuroionen. In saurer Lösung wird dann Mercurichlorid gebildet, welches nur langsam durch das Quecksilber reduziert wird; diese Wirkung kann man aber durch Rotation der Elektrode beschleunigen, wie Ellis [Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 737 (1916)] es gemacht hat (jedoch in einer anderen Absicht). In neutraler Lösung bilden sich wohl aber basische, schwer lösliche Salze, die nur sehr kleine Potentialänderungen hervorrufen, aber zu dem wohlbekannten Phänomen, dass die Elektrodenlösung alkalisch wird, Veranlassung geben.

Die Messungen der elektromotorischen Kräfte geschahen nach der gewöhnlichen Kompensationsmethode unter Anwendung von Wolff-Kompensator und Spiegelgalvanometer; Thermostaten und Messapparate waren isoliert auf Metallplatten aufgestellt, welche mit dicken Kupferdrähten verbunden waren, um eine Äquipotentialfläche zwischen den Apparaten und der Erde zu bilden, wie von W. P. White[1]) angegeben. Die Thermostaten wurden elektrisch auf $20{\cdot}00° \pm 0{\cdot}01°$ C reguliert; die Glühlampen, die zur Erwärmung dienten, waren von Metallzylindern (in leitender Verbindung mit der Äquipotentialfläche) umgeben. Nur an einzelnen Tagen mit sehr grosser Luftfeuchtigkeit waren Messungen mit einer Sicherheit auf 0·01 Millivolt mit Schwierigkeiten verbunden; die Thermokräfte aber erreichten nie diesen Wert.

Als Normalelement wurde ein altes Clarkelement angewandt, welches seine Spannung ausgezeichnet konstant zu halten schien; es wurde zweimal mit Zwischenraum von einem Jahre längere Zeit gegen den Hauptnormalsatz (fünf Westonelementen in Ölbad) des hiesigen physikalischen Laboratoriums gemessen und zeigte jedesmal die Spannung $1{\cdot}42640 \pm 0{\cdot}00002$ Volt, indem das Mittel der fünf Westonelemente, die ihrerseits einige Hundertstel Millivolt voneinander abwichen, als richtig angenommen wurde. Es wurde dann angenommen, dass es diese Spannung während aller Messungen gehabt hat. Im Laufe der Zeit wurden ausserdem im ganzen vier Westonelemente gebraucht; keines dieser hat aber seine Spannung in längerer Zeit konstant gehalten, sie sank schneller oder langsamer, meistens ganz regelmässig. Besonders schlecht waren zwei Elemente von der Westongesellschaft in Berlin vom „Standard"typus, also mit ungesättigter $CdSO_4$-Lösung; sie waren 1922 eingekauft mit Zertifikat der Reichsanstalt auf 1·0187 Volt, welcher Wert bei der Ankunft ungefähr richtig war. Im Frühling 1924 war die Spannung des einen bis 1·0179 Volt und im Herbst 1925 die Spannungen bis 1·0173 und 1·0158 Volt gesunken, trotzdem sie beinahe gar nicht benutzt worden sind. Es ist überhaupt mein Eindruck, dass die Methode der Westongesellschaft ihre Normalelemente im Mahagonikasten einzubauen, nicht glücklich ist; kann nicht eine innere Stromabgabe stattfinden, indem die Vergussmasse, in der sie eingeschmolzen sind, unter Einwirkung der Laboratorienluft etwas leitend wird? Ich muss jedenfalls abraten, älteren Elementen dieses Typus zu vertrauen.

Die absoluten Werte meiner Spannungsmessungen können mög-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2011 (1914).

licherweise zum Teil als Folge dieser Schwierigkeiten mit den Normalelementen um 0·05 bis 0·1 Millivolt unsicher sein; das Hauptgewicht ist aber auf die Differenzen zu legen; eine Unsicherheit auf 0·2 Millivolt im Clarkelement wird in diesen höchstens einen Fehler von 0·01 Millivolt geben können.

B. Die Messungen.

a) *HCl* allein in Konzentrationen 0·01 bis 1·0 mol.

Vor den eigentlichen Messungen wurde eine Messungsreihe mit *HCl* allein in variierenden Konzentrationen ausgeführt, um Erfahrungen zu machen und durch Vergleich mit den damals vorliegenden Messungen von Noyes und Ellis mögliche Fehlerquellen zu finden. Diese Messungen besitzen aus folgenden Gründen eine wesentlich geringere Genauigkeit als die späteren: 1. Die Apparatenteile waren mit Gummischlauch — kurze Stückchen dicken Vakuumschlauches — zusammengesetzt; etwas Sauerstoff kann dann leichter an die Elektroden herankommen. 2. Die Luft wurde aus den Lösungen mit Wasserstoff, nicht mit Stickstoff herausgetrieben; dieses bewirkt möglicherweise, dass der Vorgang:

$$H_2 + 2\,AgCl \rightarrow 2\,HCl + 2\,Ag$$

in der *AgCl*-Elektrode selbst vor sich geht; doch geht er so ausserordentlich langsam, dass die Spannungsverminderung in den ersten 6 Stunden nach dem Waschen nur ganz gering ist; aus dieser Ursache wurden die Messungen hier zwischen 2 und 6 Stunden nach dem Waschen (also am selben Tag) ausgeführt. 3. Die *AgCl*-Elektroden waren nicht gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt; wie schon Noyes und Ellis wahrgenommen haben, hat eine Schützung keine grosse Bedeutung; im Laufe der Zeit wird aber ohne Schützung das Potential des *AgCl* (und damit die elektromotorische Kraft des Elementes) vermutlich etwas abnehmen.

In der Tabelle 5 gibt die erste Kolonne die Konzentration m in Mol auf 1000 g Wasser, im Vakuum gewogen, an; die zweite das spezifische Gewicht der Lösungen bei 20° und die dritte die daraus berechnete Konzentration c in Mol pro Liter. Die vierte Kolonne gibt die elektromotorische Kraft des Elementes und ist ein Mittel aus acht Messungen, indem der Apparat $4\,AgCl$ und $2\,H_2$-Elektroden hatte. Die direkt gemessene Spannung ist auf Wasserstoff von 760 mm *Hg* (0° C und 45° *Br*) umgerechnet; der Dampfdruck über der 0·01 mol. Lösung ist mit 17·5 mm angesetzt; für 0·2 mol. und stärkere Lösungen sind die Dampfdrucke hieraus mit Hilfe eines ersten Wertes für die elektro-

Tabelle 5.

Die elektromotorische Kraft des Elementes: $H_2 \mid HCl_m \; AgCl \mid Ag$ bei 20·00° C.

m	$d_4^{20°}$	c	π_I	π_{II}	π_{Mittel}	$\pi + \frac{2RT}{F} \ln m$	f	$f_{sc.}$	$f_{ber.}$
0·01000	0·99838	0·00998	0·46317 0·46296 0·46306 0·46327 0·46315 0·46299 0·46302 0·46307 0·46314 0·46300	0·46302 0·46294 0·46298	0·46308 (I) 0·46298 (II)	0·23043 (I) 0·23033 (II)	0·908	0·910	0·907
0·02000	0·99857	0·01996	0·42964 0·42974 0·42971 0·42965 0·42967		0·42968	0·23206	0·879	0·881	0·878
0·05000	0·99920	0·04987	0·38603 0·38600 0·38601 0·38603 0·38604		0·38602	0·23468	0·834	0·836	0·834
0·10000	1·00009	0·09965	0·35315 0·35315 0·35316 0·35315 0·35313		0·35315	0·23682	0·799	0·801	0·799
0·2000	1·00180	0·1988	0·31996 0·31998 0·31998 0·32001		0·31998	0·23867	0·771	0·774	0·771
0·3500	1·00450	0·3471	0·29244 0·29243 0·29245		0·29244	0·23940	0·760	0·761	0·760
0·5000	1·00711	0·4945	0·27420 0·27419 0·27417 0·27418		0·27419	0·23917	0·763	0·763	0·764
0·7000	1·01056	0·6898	0·25612 0·25609 0·25611		0·25611	0·23809	0·780	0·779	0·780
1·0000	1·01563	0·9799	0·23567 0·23563 0·23564 0·23564		0·23564	0·23564	0·818	0·817	0·819

motorischen Messungen selbst unter Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung berechnet; in der 1 mol. Lösung beträgt der Wasserdampfdruck immer noch 16·8 mm, so dass der Berechnung nur geringe Bedeutung zukommt. Die fünfte Kolonne gibt das Mittel der Spannungsmessungen, die sechste die hieraus berechnete Grösse:

$$\pi + \frac{2RT}{F} \ln m = \pi + 0{\cdot}11633 \log m = \pi_0 - 0{\cdot}11633 \log f.$$

Die drei letzten Kolonnen endlich geben den mittleren Aktivitätskoeffizienten der H^+ und Cl^- an; die erste f den nach den Messungen ausgerechneten Wert; die zweite zum Vergleich die von G. Scatchard[1]) ausgeführten neuesten Messungen auf diesem Gebiete. Weil eine Änderung von 0·1 Millivolt in π einer Änderung von 0·002 in f entspricht, sieht man, dass die Unstimmigkeiten zwischen den Messungen Scatchards und den meinigen höchstens 0·15 Millivolt erreichen; doch sind die Messungen Scatchards bei 25° ausgeführt, und da Salzsäure bei Verdünnung Wärme entwickelt, wird der Aktivitätskoeffizient durch steigende Temperatur etwas vermindert (von 20° bis 25° wird die Verminderung bei 0·1 mol. wohl ungefähr 0·003, bei 1 mol. 0·008 in f bedeuten). Die dritte f-Kolonne, $f_{ber.}$, enthält Werte, die man aus der folgenden, von E. Hückel[2]) theoretisch abgeleiteten Formel berechnet:

$$\log f = -0{\cdot}5 \frac{\sqrt{c}}{1 + 1{\cdot}4\sqrt{c}} + 0{\cdot}136 \cdot c - \log (1 + 0{\cdot}036\, m).$$

Obgleich die Übereinstimmung zwischen diesen Werten und den gemessenen eine glänzende ist — sie fordert, dass die Messungsfehler nirgends 0·05 Millivolt überschreiten sollen —, kann ihr doch kein grosser Wert als Zeugnis für die theoretische Korrektheit der Formel beigelegt werden, weil diese die zwei willkürlichen Parameter 1·4 und 0·136 enthält und ausserdem noch der Wert für π_0 einige Beweglichkeit erlaubt. Sie zeigt aber, wie ausgezeichnet sich die gemessenen Werte (ohne graphische Ausgleichung) einer einfachen Kurve anschliessen. Was die gegenseitige Übereinstimmung zwischen den einzelnen Messungen anbelangt, darf sie auch als vorzüglich bezeichnet werden, wenn von den Messungen mit der 0·01 mol. Lösung, wo die Abweichungen bis zu 0·3 Millivolt erreichen, abgesehen wird. Die Messungsserie I mit der 0·01 mol. Lösung wurde vor den anderen Messungen im Januar

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 641 (1925).

[2]) Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925), Formel (97), S. 119, korrigiert nach 20° und für die Abweichung zwischen f_x und f_m.

1922, die unter II angeführte aber im Juli nach den übrigen ausgeführt; die Elektroden sind offenbar ziemlich konstant gewesen, doch ist die Spannung wahrscheinlich 0·1 Millivolt heruntergegangen, vermutlich wegen der Einwirkung des Lichtes auf das Silberchlorid.

Der Wert von π_0, 0·22550 Volt, ist einigermassen willkürlich gewählt, indem es nicht möglich ist eine sichere Extrapolation ohne Messungen in verdünnteren Lösungen vorzunehmen; es ist deshalb möglich, dass die f-Werte mit einem konstanten Fehler behaftet, z. B. sämtlich 0·005 zu klein sind. Die Übereinstimmung mit den Werten Scatchards gewährt deshalb keine Sicherheit, dass die π-Werte nicht etwa einen recht konstanten Fehler haben können. Dass dieses jedoch nicht der Zufall ist, kann man durch Vergleich mit den Messungen von Noyes und Ellis sehen, indem diese Forscher bis 0·35 mol. sowohl bei 15°, wie bei 25° und 35° gemessen haben, wodurch die Werte bei 20° graphisch interpoliert werden können. Der Vergleich gibt:

Tabelle 6.

m	Noyes u. Ellis	Güntelberg	$\Delta\pi$
0·00948	0·46567	0·46559	+0·00008
0·03324	0·40543	0·40547	−0·00004
0·09534	0·35532	0·35546	−0·00014
0·33314	0·29516	0·29495	+0·00021

Die Unterschiede erreichen wohl eine Grösse von 0·2 Millivolt; es zeigt sich aber keine systematische Abweichung. Die zufälligen Fehler scheinen aber bei Noyes und Ellis grösser als bei mir zu sein, denn ihre Bestimmungen lassen sich nicht so leicht wie die meinige auf einer glatten Kurve darstellen.

Es soll noch bemerkt sein, dass die Salzsäure, welche bei diesen und allen den folgenden Messungen angewandt worden ist, mindestens zweimal durch Quarzkühler destilliert ist.

b) Mischungen von *HCl* und *KCl* mit Totalkonzentration 0·1 Mol in 1000 g Wasser (in Vakuum).

Das gebrauchte *KCl* war nicht geschmolzen, sondern bei 150° getrocknet, wonach der *KCl*-Gehalt durch zwei $AgNO_3$-Titrierungen zu 99·84 % und 99·82 % bestimmt wurde, während zwei Bestimmungen des Gewichtsverlustes durch vorsichtige Schmelzung einen Wassergehalt von 0·15 % und 0·16 % gaben. Die Molzahl wird gleich 74·56 gesetzt, der Korrektionsfaktor für den Auftrieb der Luft gleich 0·463 (mg pro g).

Wie überall im folgenden sind nur verhältnismässig wenige Mi-

schungen untersucht worden, während das Hauptgewicht darauf gelegt ist, die Spannung mit jeder dieser Mischungen so genau wie möglich zu bestimmen. Alle vier Messungen, auf Wasserstoff von 760 mm Druck (0° C, 45° *Br*) korrigiert, werden angegeben; I—II geben die zwei *AgCl*-Elektroden, 1—2 die beiden H_2-Elektroden an.

Tabelle 7.

α) 0·1 mol. *HCl*. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00009$. $c_{HCl} = 0{\cdot}09965$.
AgCl-Elektrodensatz Nr. 1. November—Dezember 1922.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·35322	0·35324	0·35322	0·35322	0·35323
0·35323	0·35324	0·35325	0·35325	0·35324
0·35325	0·35325	0·35322	0·35323	0·35324
0·35326	0·35327	0·35325	0·35326	0·35326

Mittel: 0·35324. $\pi_0' = 0{\cdot}35324 + \frac{2RT}{F} \ln 0{\cdot}1 = 0{\cdot}35324 - 0{\cdot}11633 = 0{\cdot}23691$ Volt.

Tabelle 8.

β) 0·075 mol. *HCl* + 0·025 mol. *KCl*. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00077$. $c_{HCl} = 0{\cdot}07471$. $c_{\text{total}} = 0{\cdot}09962$. *AgCl*-Elektrodensatz Nr. 1. Dezember 1922.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·36076	0·36076	0·36074	0·36074	0·36075
0·36078	0·36079	0·36077	0·36077	0·36078
0·36079	0·36078	0·36078	0·36076	0·36078
0·36078	0·36078	0·36076	0·36076	0·36077

Mittel: $0{\cdot}36077 = \pi_0' - \frac{RT}{F} \ln a'_H \cdot a'_{Cl} = \pi_0' - 0{\cdot}058164\,(\log 0{\cdot}075 + \log 0{\cdot}1) - 0{\cdot}11633 \log f'$.
$- 0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00026$ Volt.

Tabelle 9.

γ) 0·05 mol. *HCl* + 0·05 mol. *KCl*. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00153$. $c_{HCl} = 0{\cdot}04980$. $c_{\text{total}} = 0{\cdot}09960$. *AgCl*-Elektrodensatz Nr. I.
Dezember 1922 bis Januar 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·37124	0·37124	0·37123	0·37123	0·37124
0·37127	0·37126	0·37126	0·37125	0·37126
0·37121	0·37121	0·37119	0·37118	0·37120
0·37122	0·37120	0·37120	0·37117	0·37120
0·37123	0·37124	0·37124	0·37125	0·37124
0·37123	0·37125	0·37121	0·37123	0·37123
0·37121	0·37120	0·37123	0·37122	0·37122
0·37122	0·37122	0·37119	0·37118	0·37120

Mittel: $0{\cdot}37122 = \pi_0' - 0{\cdot}058164\,(\log 0{\cdot}05 + \log 0{\cdot}1) - 0{\cdot}11633 \log f'$.
$- 0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00047$ Volt.

Tabelle 10.

δ) 0·03 mol. $HCl + 0{\cdot}07$ mol. KCl. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00211$. $c_{HCl} = 0{\cdot}029875$. $c_{\text{total}} = 0{\cdot}09958$. $AgCl$-Elektrodensatz Nr. I. Januar 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·38437	0·38437	0·38432	0·38433	0·38435
0·38430	0·38430	0·38428	0·38428	0·38429
0·38434	0·38433	0·38434	0·38433	0·38433
0·38435	0·38434	0·38433	0·38432	0·38434
0·38433	0·38432	0·38432	0·38431	0·38432

Mittel: $0{\cdot}38433 = \pi_0' - 0{\cdot}058164\,(\log 0{\cdot}03 + \log 0{\cdot}1) - 0{\cdot}11633 \log f'$.
$- 0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00068$ Volt.

Tabelle 11.

ε) 0·1 mol. HCl. $AgCl$-Elektrodensatz Nr. II. Juni 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·35322	0·35321	0·35321	0·35321	0·35321
0·35320	0·35319	0·35320	0·35319	0·35320
0·35322	0·35321	0·35322	0·35321	0·35321
0·35322	0·35320	0·35322	0·35321	0·35321

Mittel: $0{\cdot}35321 = \pi_0'' - 0{\cdot}11633 \log 0{\cdot}1$. $\pi_0'' = 0{\cdot}23688$ Volt.

Tabelle 12.

η) 0·01 mol. $HCl + 0{\cdot}09$ mol. KCl. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00271$. $c_{HCl} = 0{\cdot}009957$. $c_{\text{total}} = 0{\cdot}09957$. $AgCl$-Elektrodensatz Nr. II. Juli 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·41230	0·41229	0·41227	0·41226	0·41228
0·41229	0·41229	0·41225	0·41225	0·41227
0·41226	0·41228	0·41225	0·41227	0·41226
0·41228	0·41227	0·41225	0·41225	0·41226
0·41229	0·41228	0·41228	0·41227	0·41228
0·41227	0·41227	0·41225	0·41225	0·41226
0·41228	0·41227	0·41227	0·41226	0·41227

Mittel: $0{\cdot}41227 = \pi_0'' - 0{\cdot}058164\,(\log 0{\cdot}01 + \log 0{\cdot}1) - 0{\cdot}11633 \log f'$.
$- 0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00090$ Volt.

Für den relativen Aktivitätskoeffizienten f' in $(HCl + KCl)_{0{\cdot}1\text{ mol.}}$ gilt nach diesen Messungen der lineare Ausdruck:
$- 0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00098 \cdot x$, wo $x \cdot 0{\cdot}1$ die KCl-Konzentration ist.

Tabelle 13.

x	$0.00098\,x$	$-0.11633 \log f'$	Δ
0.25	0.00025	0.00026	− 0.00001
0.5	0.00049	0.00047	+ 0.00002
0.7	0.00069	0.00068	+ 0.00001
0.9	0.00088	0.00090	− 0.00002

In seiner erwähnten Arbeit hat Harned[1]) Resultate gefunden, die mit den obigen gut übereinstimmen, indem sie durch die Formel: $-0.11831 \log f' = 0.0010 \cdot x$ (25° C) wiedergegeben werden können.

Tabelle 14.

x	$0.0010\,x$	$-0.11831 \log f'$	Δ
0.5	0.0005	0.0005	0.0000
0.7	0.0007	0.0009	− 0.0002
0.9	0.0009	0.0008	+ 0.0001
0.95	0.00095	0.0008	+ 0.00015

(Die Genauigkeit der Harnedschen Messungen ist 0.2 bis 0.3 Millivolt.)

c) Mischungen von *HCl* und *NaCl* mit Totalkonzentration 0.1 Mol in 1000 g Wasser (in Vakuum).

Das angewandte *NaCl* war wie das *KCl* eines der besten Produkten Kahlbaums, von mechanischen Verunreinigungen frei. Es war im elektrischen Ofen bei 500° getrocknet, reagierte dann in Lösung zwar schwach alkalisch, 0.1 Mol gebrauchte aber zur Neutralisation weniger als 10^{-6} Mol *HCl*. Es wurde als wasserfrei angenommen; später wurde aber gefunden, dass es 0.025 % Wasser enthielt, der dadurch verursachte Fehler ist jedoch geringer als 0.01 Millivolt. Als Molzahl ist 58.46, als Auftriebskorrektionsfaktor $0.417 \cdot 10^{-3}$ angenommen.

[1]) H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 326 (1926). Leider sind die Berechnungen von Harned dadurch entstellt, dass er eine unkorrekte Formel gebraucht; in (8) (S. 332) sollen die beiden letzten Glieder:

$$-\frac{1}{2}\log(1 + 0.002 \cdot w \cdot m_1) - \frac{1}{2}\log(1 + 0.02 \cdot w \cdot m_l) \quad \text{durch} \quad -\log(1 + 0.002 \cdot w \cdot m_l)$$

ersetzt werden, weil diese Glieder eine Korrektion für die Anwendung der m-Konzentrationen statt den korrekteren x-Konzentrationen (Molbrüche) darstellen; m und x sind aber bei konstanter Totalkonzentration einander proportional. Dieser Fehler geht durch sämtliche Rechnungen, und eine Neuberechnung scheint deshalb notwendig.

Tabelle 15. α) 0·1 mol. *HCl*. *AgCl*-Elektrodensatz Nr. II. September 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·35320	0·35320	0·35321	0·35321	0·35321
0·35321	0·35321	0·35322	0·35323	0·35322
0·35320	0·35320	0·35321	0·35321	0·35320

Wie im Juni im Mittel: 0·35321 Volt, also auch $\pi_0'' = 0{\cdot}23688$ Volt.

Tabelle 16. β) 0·07 mol. $HCl + 0{\cdot}03$ mol. *NaCl*. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00078$. *AgCl*-Elektrodensatz Nr. II. September 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·36236	0·36235	0·36237	0·36235	0·36236
0·36238	0·36237	0·36239	0·36238	0·36238
0·36235	0·36234	0·36236	0·36235	0·36235
0·36236	0·36235	0·36237	0·36236	0·36236
0·36233	0·36233	0·36235	0·36235	0·36234
0·36231	0·36232	0·36232	0·36233	0·36232

Mittel: $0{\cdot}36235 = \pi_0'' - 0{\cdot}058164\,(\log 0{\cdot}07 + \log 0{\cdot}1) - 0{\cdot}11633 \log f'$.
$-0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00013$ Volt.

Tabelle 17. γ) 0·04 mol. $HCl + 0{\cdot}06$ mol. *NaCl*. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00146$. *AgCl*-Elektrodensatz Nr. II. Oktober 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·37664	0·37664	0·37667	0·37667	0·37666
0·37666	0·37665	0·37670	0·37669	0·37667
0·37666	0·37665	0·37667	0·37666	0·37666
0·37665	0·37666	0·37668	0·37669	0·37667
0·37666	0·37666	0·37670	0·37670	0·37668
0·37664	0·37663	0·37666	0·37666	0·37665
0·37663	0·37664	0·37665	0·37666	0·37665

Mittel: 0·37666 Volt, wovon $-0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00031$ Volt.

Tabelle 18. δ) 0·01 mol. $HCl + 0{\cdot}09$ mol. *NaCl*. $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}00217$. *AgCl*-Elektrodensatz Nr. II. November 1923.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·41183	0·41183	0·41183	0·41183	0·41183
0·41180	0·41181	0·41181	0·41182	0·41181
0·41180	0·41182	0·41181	0·41183	0·41182
0·41179	0·41180	0·41180	0·41180	0·41180
0·41181	0·41181	0·41181	0·41182	0·41181
0·41178	0·41178	0·41178	0·41178	0·41178

Mittel: 0·41181 Volt, wovon $-0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00044$ Volt.

Die Messungen mit $(HCl + NaCl)_{0{\cdot}1\,\text{mol}}$ lassen sich durch den linearen Ausdruck: $-0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00049\, x$, wo $x \cdot 0{\cdot}1$ die $NaCl$-Konzentration ist, wiedergeben.

Tabelle 19.

x	$0{\cdot}00049\, x$	$-0{\cdot}11633 \log f'$	Δ
0·3	0·00015	0·00013	+ 0·00002
0·6	0·00029	0·00031	− 0·00002
0·9	0·00044	0·00044	0·00000

Die Resultate Harneds können in Übereinstimmung hiermit durch $-0{\cdot}11831 \log f' = 0{\cdot}0005\, x$ wiedergegeben werden.

Tabelle 20.

x	$0{\cdot}0005\, x$	$-0{\cdot}11831 \log f'$	Δ
0·5	0·00025	0·0003	− 0·00005
0·7	0·00035	0·0006	− 0·00025
0·9	0·00045	0·0004	+ 0·00005
0·95	0·0005	0·0004	+ 0·0001

d) Mischungen von HCl und $CsCl$ mit Totalkonzentration 0·1 Mol in 1000 g Wasser (in Vakuum).

Das gebrauchte $CsCl$ wurde nach der Methode, die Th. W. Richards und E. H. Archibald[1]) bei ihren Atomgewichtsbestimmungen von Cs befolgt haben, gereinigt, nämlich durch Überführung in $CsCl_2J$ und Umkristallisationen dieses aus etwa 12 % HCl zwischen 70° und 0°. Aus Sparsamkeit wurde sowohl ein Produkt I wie ein Produkt II gewonnen, von denen das letzte nicht ganz Rb-frei sein mag. Beide Präparate wurden von überschüssigem Cl und J durch Erhitzung erstens bis 165° und dann bis 400° befreit, ohne doch dabei ganz farblos zu werden. Um die letzten Spuren von Jod zu entfernen, wurden sie dann mehrmals mit destilliertem HCl eingedampft; zuletzt aus der HCl-Lösung auskristallisiert oder mit Alkohol gefällt, getrocknet und geschmolzen, wodurch sie, wie schon Richards angibt, wegen des HCl-Gehalts nicht alkalisch werden, 0·1 Mol brauchte für Neutralisation weniger als $2 \cdot 10^{-6}$ Mol HCl. Leider wurden sie nicht ganz farblos, sondern behielten einen schwach gelblichen Schimmer, ohne dass ich die Ursache dazu entdecken konnte; Jod war kaum in ihnen enthalten.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 353 (1903).

Durch $AgNO_3$-Titrierungen wurde das Gewicht pro Äquivalent *Cl* für I zu 168·36 und für II zu 168·23 bestimmt, während die Molzahl 168·27 ist; beide Produkte enthalten offenbar kleine Mengen ($^1/_2$ bis 1 ‰) Verunreinigungen, die das Äquivalenzgewicht steigern, während II ausserdem ein wenig *Rb* enthält. Auftriebskorrektion 0·16 mg pro g.

Tabelle 21.

α) 0·1 mol. *HCl*. *AgCl*-Elektrodensatz Nr. III. Mai 1925.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·35313	0·35313	0·35310	0·35311	0·35312
0·35315	0·35313	0·35313	0·35312	0·35313
0·35313	0·35314	0·35311	0·35312	0·35313
0·35313	0·35312	0·35310	0·35310	0·35311
0·35316	0·35316	0·35313	0·35313	0·35314
0·35314	0·35315	0·35312	0·35312	0·35313
0·35312	0·35312	0·35310	0·35310	0·35311
0·35314	0·35314	0·35311	0·35312	0·35313

Mittel: $\pi_0''' - 0{\cdot}11633 \log 0{\cdot}1 = 0{\cdot}35313$; $\pi_0''' = 0{\cdot}23680$ Volt.

Tabelle 22.

β) 0·05 mol. *HCl* + 0·05 mol. *CsCl*. $d_4^{20^\circ} = 1{\cdot}00560$.
AgCl-Elektrodensatz Nr. III. Juni 1925.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·37151	0·37151	0·37150	0·37150	0·37151
0·37151	0·37151	0·37148	0·37149	0·37150
0·37151	0·37152	0·37148	0·37149	0·37150
0·37151	0·37152	0·37148	0·37149	0·37150
0·37150	0·37150	0·37147	0·37147	0·37149
0·37150	0·37150	0·37147	0·37147	0·37148
0·37151	0·37151	0·37148	0·37149	0·37150

Mittel: 0·37150 Volt, wovon $-0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00086$ Volt.

Tabelle 23.

γ) 0·01 mol. *HCl* + 0·09 mol. *CsCl*. $d_4^{20^\circ} = 1{\cdot}00999$.
AgCl-Elektrodensatz Nr. III. Juni 1925.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·41282	0·41284	0·41279	0·41280	0·41281
0·41283	0·41284	0·41280	0·41281	0·41282
0·41284	0·41284	0·41281	0·41281	0·41283
0·41284	0·41284	0·41281	0·41281	0·41282
0·41283	0·41283	0·41280	0·41280	0·41282
0·41284	0·41284	0·41281	0·41281	0·41282

Mittel: 0·41282 Volt, wovon $-0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00153$ Volt.

Die Messungen können durch den linearen Ausdruck:

$$-0{\cdot}11633 \log f' = 0{\cdot}00170\, x,$$

wo $0{\cdot}1 \cdot x$ die *CsCl*-Konzentration ist, wiedergegeben werden.

Tabelle 24.

x	$0{\cdot}00170\, x$	$-0{\cdot}11633 \log f'$	Δ
0·5	0·00085	0·00086	— 0·00001
0·9	0·00153	0·00153	0·00000

e) Mischungen von *HCl* und *LiCl* mit Totalkonzentration 0·1 Mol in 1000 g Wasser (in Vakuum).

Das angewendete *LiCl* war gewonnen durch Umkristallisation eines guten Präparates von Merck, welches als Verunreinigung gewiss nur etwas *NaCl* enthalten hat. 2 kg wurden in Arbeit genommen und lieferten durch 25 bis 30 systematische Umkristallisationen zwischen etwa 90° und 20° ungefähr 250 g *LiCl*, H_2O; diese waren hierdurch fünf- bis sechsmal umkristallisiert worden. Aus verschiedenen Kristallisationsprodukten wurden Proben genommen, welche in einem *Pt*-Schiffchen in einem Strome trockenen *HCl* geschmolzen und dann teils auf ihre Neutralität untersucht, teils mit $AgNO_3$ titriert wurden; hierdurch konnte die Reinigung planmässig geleitet werden. Das in der genannten Weise geschmolzene *LiCl* zeigte sich immer praktisch neutral. Das Schlussprodukt gab in zwei übereinstimmenden Titrierungen die Äquivalenzzahl 42·40, welche der Molzahl gleich ist; die früheren Produkte gaben natürlicherweise höhere Äquivalenzzahlen. Auftriebskorrektion 0·44 mg pro g. In den folgenden Messungen ist *AgCl*-Elektrodensatz Nr. III gebraucht, derselbe wie bei den Messungen mit den *CsCl*-Mischungen.

Tabelle 25.

α) 0·1 mol. *HCl*. Oktober—November 1925.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·35317	0·35318	0·35315	0·35316	0·35317
0·35316	0·35317	0·35316	0·35316	0·35316
0·35317	0·35317	0·35317	0·35318	0·35317
0·35320	0·35321	0·35318	0·35319	0·35319
0·35319	0·35319	0·35318	0·35318	0·35319
0·35319	0·35319	0·35317	0·35317	0·35318
0·35319	0·35319	0·35317	0·35317	0·35318

Mittel: $0{\cdot}35318 = \pi_0''' - 0{\cdot}11633 \log 0{\cdot}1$, $\pi_0''' = 0{\cdot}23685$ Volt, ein Wert, der merkwürdigerweise 0·05 Millivolt über den Wert vom Mai liegt, trotzdem dieselben *AgCl*-Elektroden angewandt worden sind.

Tabelle 26.

β) 0·07 mol. $HCl + 0·03$ mol. $LiCl$. $d_4^{20°} = 1·00027$. November 1925.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·36222	0·36222	0·36221	0·36221	0·36222
0·36221	0·36221	0·36219	0·36219	0·36220
0·36220	0·36220	0·36219	0·36219	0·36219
0·36221	0·36222	0·36219	0·36220	0·36221
0·36222	0·36222	0·36219	0·36220	0·36221

Mittel: 0·36221 Volt, wovon $-0·11633 \log f' = 0·00002$ Volt.

Tabelle 27.

γ) 0·04 mol. $HCl + 0·06$ mol. $LiCl$. $d_4^{20°} = 1·00046$. Dezember 1925.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·37638	0·37638	0·37635	0·37635	0·37637
0·37640	0·37640	0·37637	0·37637	0·37638
0·37639	0·37639	0·37636	0·37636	0·37638
0·37638	0·37638	0·37636	0·37636	0·37637
0·37637	0·37637	0·37635	0·37635	0·37636
0·37637	0·37638	0·37635	0·37635	0·37636

Mittel: 0·37637 Volt, wovon $-0·11633 \log f' = 0·00005$ Volt.

Tabelle 28.

δ) 0·01 mol. $HCl + 0·09$ mol. $LiCl$. $d_4^{20°} = 1·00065$. Januar 1926.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·41141	0·41142	0·41138	0·41139	0·41140
0·41143	0·41144	0·41140	0·41141	0·41142
0·41146	0·41146	0·41142	0·41142	0·41144
0·41137	0·41138	0·41134	0·41135	0·41136
0·41143	0·41143	0·41140	0·41140	0·41142
0·41141	0·41141	0·41138	0·41138	0·41139
0·41143	0·41143	0·41139	0·41140	0·41141

Mittel: 0·41141 Volt, wovon $-0·11633 \log f' = 0·00007$ Volt.

Auch diese Messungen mit $LiCl$-Mischungen lassen sich durch einen einfachen linearen Ausdruck wiedergeben:

$$-0·11633 \log f' = 0·00008 \cdot x,$$

wo $0·1 \cdot x$ die $LiCl$-Konzentration ist.

Tabelle 29.

x	$0·00008\,x$	$-0·11633 \log f'$
0·3	0·00002	0·00002
0·6	0·00005	0·00005
0·9	0·00007	0·00007

Harned hat auch *LiCl*-Mischungen untersucht; seine Resultate sind mit den meinigen recht gut übereinstimmend; sie können jedoch am besten durch $-0{\cdot}11831 \log f' = 0{\cdot}0003 \cdot x$ wiedergegeben werden.

Tabelle 30.

x	$0{\cdot}00008\,x$	$-0{\cdot}11831 \log f'$	$0{\cdot}0003\,x$
0·5	0·0000	0·0001	0·00015
0·7	0·0001	0·0004	0·0002
0·9	0·0001	0·0003	0·0003
0·95	0·0001	0·0001	0·0003

Zuletzt habe ich als Kontrolle die Messungen mit 0·1 mol. *HCl* wiederholt.

Tabelle 31.

I 1	I 2	II 1	II 2	Mittel
0·35321	0·35320	0·35318	0·35318	0·35319
0·35319	0·35319	0·35316	0·35316	0·35318
0·35318	0·35318	0·35314	0·35315	0·35316
0·35318	0·35318	0·35315	0·35315	0·35316
0·35319	0·35319	0·35316	0·35316	0·35318
0·35314	0·35315	0·35312	0·35312	0·35313

Das Mittel der ersten fünf Messungen 0·35317 ist mit der Messung 0·35318 in Oktober—November 1925 in guter Übereinstimmung. Die letzte Messung wurde nach vollständiger Ruhe der *AgCl*-Elektroden während 3 bis 4 Wochen vorgenommen; sie fällt mit der Messung vom Mai 1925 zusammen. Es ist deshalb möglich, dass ein ganz geringer Sauerstoffinhalt im Stickstoff die meisten der gemessenen Potentiale erhöht hat, und dass die kleinen Verschiedenheiten, die zu verschiedenen Zeiten mit 0·1 mol. *HCl* gefunden worden sind, dadurch ihre Erklärung finden.

Mittelwerte der Messungen mit 0·1 mol. *HCl* zu verschiedenen Zeiten.

Tabelle 32.

Zeit	*AgCl*-Elektrodensatz	π
November—Dezember 1922.	I	0·35324
Juni 1923.	II	0·35321
September 1923	II	0·35321
Mai 1925	III	0·35313
Oktober—November 1925 .	III	0·35318
Januar 1926.	III	0·35317

Der beste Wert ist dann vielleicht 0·35313, und Sauerstoffspuren haben in diesem Falle die elektromotorische Kraft etwa 0·1 Millivolt in die Höhe zu treiben vermocht; hierdurch werden dann auch die Variationen innerhalb der einzelnen Messungsserien verständlich, wo jedoch die Übereinstimmung meistens wesentlich besser ist, weil die Sauerstoffkonzentrationen vermutlich längere Zeit hindurch ziemlich konstant gewesen sind.

Zum Verständnis der Zahlen soll noch daran erinnert werden, dass jede Kolonne von vier Messungen das Endresultat von Messungen in 5 bis 6 Stunden ist, und dass die $AgCl$- und H_2-Elektroden mei-

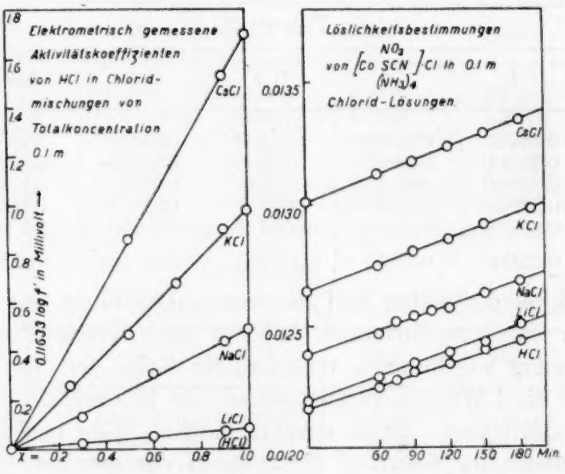


Fig. 2.

Fig. 3.

stens zwischen je zwei Kolonnen ausgewaschen worden sind, wonach sie 20 bis 90 Stunden vor der nächsten Messung gestanden haben. Einzelne Male sind die Waschungen ausgelassen worden, was aber keinen charakteristischen Unterschied verursacht hat.

Einen Überblick der gewonnenen Resultate gibt Fig. 2, wo die Abszisse das Mischungsverhältnis x von H zu Cl darstellt, während als Ordinate $-0{\cdot}11633 \log f'$ in Millivolt aufgetragen ist. Wie man sieht, überschreiten die Abweichungen vom linearen Verlaufe bei keiner der Messungen 0·02 Millivolt und sind ausserdem unregelmässig verteilt.

III. Löslichkeitsbestimmungen[1].

Zum Vergleich mit den elektrometrischen Messungen habe ich gewünscht einige Löslichkeitsbestimmungen mit einem zweckmässig schwerlöslichen univalenten Chloride, dessen Löslichkeit mit einer Genauigkeit von 1 ‰ sicher bestimmt werden konnte, auszuführen. Es zeigte sich nicht möglich ein ganz geeignetes Salz zu finden. Thallochlorid hat (in 0·1 mol. Chloriden) eine passende Löslichkeit; die Analysegenauigkeit aber ist zu gering. Selbst unter den komplexen Metallammoniakchloriden war es uns nicht möglich ein wirklich geeignetes zu finden. Am Schluss entschieden wir uns für das Salz: Nitrorhodanotetraminkobaltichlorid: $\left[\begin{matrix} NO_2 \\ Co\,SCN \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right] Cl$, obgleich wir es nicht vollständig rein darzustellen vermochten, obgleich es — wie die Mehrzahl der Metallammoniakate — in Lösung nicht ganz stabil ist, und obgleich es eine zu grosse Löslichkeit besitzt.

Das Salz wird am leichtesten aus Croceochlorid dargestellt in einer Weise, die uns von Professor Brönsted mitgeteilt wurde, und die, weil nicht früher veröffentlicht, hier beschrieben werden soll. 80 g Croceokobaltichlorid wurden in 1600 cm³ etwa 80° heissen Wassers gelöst, und 160 cm³ konz. (38 %) HCl zugesetzt, worauf eine Stickstoffoxydentwicklung einsetzte; dann wurde portionenweise — während einer lebhaften NO_2-Entwicklung — in allen 72 g Kaliumrhodanid zugesetzt, hiernach langsam gekühlt, zuletzt in Eis. Ausbeute: 80 g, NH_3-Gehalt: 96·2 % des berechneten. Diese 80 g wurden in 1 ¾ Liter 80° heissen Wassers gelöst und unter langsamer Abkühlung nach und nach mit NH_4Cl gefällt. Ausbeute: 62 g, NH_3-Gehalt: 99·3 %. Die Operation wurde wiederholt; Ausbeute: 54 g, NH_3-Gehalt: 99·25 %. Lösung in 1 ½ Liter schwach essigsauren Wassers von 70° und langsame Abkühlung, zuletzt in Eis; Ausbeute: 40 g, NH_3-Gehalt: 99·3 %.

Wir haben verschiedene Präparate dargestellt und sie in wechselnder Weise gereinigt, kamen aber immer zu einem mit 99·3 % des theoretischen NH_3-Gehaltes, wonach wir weder durch Fällen noch durch Umkristallisieren oder Rotationen das Salz nennenswert reiner bekommen konnten. Die Verunreinigung, welche offenbar „in fester Lösung" im Salze sich befindet, geht aber durch Rotationen langsam

[1] Die experimentelle Arbeit dieses Abschnittes ist in der Hauptsache von Herrn K. O. Pedersen ausgeführt worden, dem ich auch hier für seine sorgfältige Hilfe danke.

heraus, wodurch die Löslichkeit etwas erniedrigt wird. Durch Rotationen in 0·1 mol. *NaCl* bei 20° wurden so folgende Zahlen gefunden:

1. 0·01259 Mol in 1000 g Lösung (in Luft).

2. Nach 24 Stunden Rotation und 4 bis 5 kurzen Rotationen (mit Hinweggiessen der Lösung) 0·01255.

3. Nach Absaugen, Auswaschen, Trocknen und nochmaligem Auswaschen unverändert 0·01255.

4. Nach erneuter Rotation einer Nacht und zwei kurzen Rotationen 0·01250.

Lange dauernde Rotationen ändern also die Löslichkeit des restierenden Salzes, möglicherweise weil sowohl das Salz wie die Verunreinigung in der Lösung zersetzt wird, aber mit verschiedener Geschwindigkeit.

Es ist jedoch nicht möglich durch solche Rotationen den NH_3-Gehalt nennenswert zu erhöhen. Will man das Salz weiter reinigen, so kann dieses durch Einführung eines anderen, oder nach und nach mehrerer anderen Anionen geschehen, Umkristallisieren dieser Stoffe und zuletzt Rückbildung in Chlorid. Das wurde aber nicht probiert, denn es zeigte sich, dass der verunreinigte (99·3 % NH_3-haltige) Stoff absolut reproduzierbare Löslichkeitsbestimmungen lieferte, wenn wir ein und dasselbe Präparat und stets dasselbe Verhältnis zwischen Salz und Lösung, $^3/_4$ g Salz zu etwa 100 cm³ Lösung, benutzt haben.

Selbst in der kurzen Zeit — etwa 1 Stunde — die Sättigung mit einem solchen Salze bei 20° erfordert, kann das Salz nicht als stabil angesehen werden; es zeigte sich nämlich, dass die Löslichkeit durch fortdauernde Rotation nach eingetroffener Sättigung ungefähr 1 % pro Stunde erhöht wurde. Hierdurch wurde es notwendig, Bestimmungen mit variierenden Rotationszeiten zu unternehmen und die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Rotationszeit angeben, auf die Zeit 0 zu extrapolieren. Diese Extrapolation konnte sicher gemacht werden, weil die Kurven sich stets als gerade, mit grosser Annäherung parallele Linien präsentierten (siehe Fig. 3). Ebenso brauchbare Geraden bekommt man durch Auftragen der Logarithmen der Löslichkeit gegen die Zeit; die in beiden Weisen extrapolierten Werte stimmen binnen weniger als 1 ‰ überein.

Die Bestimmungen wurden wie gewöhnlich ausgeführt durch schnelles Abpipettieren (ohne Verdampfung), Wägung der abpipettierten Lösung und Abdestillation des NH_3 durch Kochen mit *NaOH*. Kühlrohr aus Quarz; Aufsammlung in einer genau gewogenen Menge etwa 0·2 norm. *HCl*, dessen Konzentration durch $AgNO_3$-Titrierung mit einer

Genauigkeit auf wenigstens 1 : 2000 bestimmt worden ist. Der kleine Säureüberschuss wird mit Methylrot als Indikator zurücktitriert mit etwa $^1/_{50}$ norm. *NaOH*, dessen Volumenkonzentration durch Einstellung auf eine gewogene Menge des *HCl* mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ % bekannt ist. Ohne Berücksichtigung des CO_2-Inhaltes der Luft lässt sich die Analyse mit einer absoluten Sicherheit auf 0·1 cm³ $^1/_{50}$ norm. *NaOH* ausführen; da die angewendete *HCl*-Menge bei Abpipettieren etwa 80 cm³ Lösung, etwa 170 cm³ $^1/_{50}$ norm. *NaOH* entspricht, ist die Bestimmung mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ bis 1 ‰ leicht durchführbar. Am schwierigsten ist die Zeitbestimmung; wenn die Rotation unterbrochen wird, wird ja das Löslichkeitsgleichgewicht unsicher, indem die Zersetzung des Salzes fortgeht. Das Präparat soll deshalb grobkristallinisch sein um sich möglichst schnell abzusetzen und ein schnelles Pipettieren zu erlauben. Die Lösungsmittel (Salzlösungen) waren durch Abwägung dargestellt, dieselben Präparate wie bei den elektrometrischen Messungen wurden angewandt, nur bei *LiCl* wurde ein etwas *NaCl*-haltiges Präparat gebraucht. Das Wasser war mit Phosphorsäure umdestilliert um einen NH_3-Inhalt zu vermeiden.

Die Löslichkeiten sind auf Mol in 1000 g Wasser, in Vakuum gewogen, umgerechnet.

Tabelle 33.

1. 0·1 mol. *HCl*.

Minuten	Gefunden	$0{\cdot}01216 + 1{\cdot}54 \cdot 10^{-6} \cdot t$
60	0·012246	0·012252
75	0·012277	0·012275
90	0·012309	0·012299
120	0·012341	0·012345
150	0·012400	0·012391
180	0·012435	0·012437

2. 0·1 mol. *LiCl*.

Minuten	Gefunden	$0{\cdot}01219 + 1{\cdot}67 \cdot 10^{-6} \cdot t$
60	0·012290	0·012290
90	0·012345	0·012340
120	0·012378	0·012390
150	0·012432	0·012440
180	0·012505	0·012491

Tabelle 33 (Fortsetzung).

3. 0·1 mol. *NaCl*.

Minuten	Gefunden	$0{\cdot}01238 + 1{\cdot}69 \cdot 10^{-6} \cdot t$
60	0·012466	0·012481
75	0·012513	0·012507
90	0·012539	0·012532
105	0·012560	0·012557
120	0·012572	0·012582
150	0·012632	0·012634
180	0·012683	0·012684

4. 0·1 mol. *KCl*.

Minuten	Gefunden	$0{\cdot}01264 + 1{\cdot}80 \cdot 10^{-6} \cdot t$
60	0·012747	0·012748
90	0·012804	0·012802
120	0·012854	0·012856
150	0·012916	0·012910
190	0·012980	0·012982

5. 0·1 mol. *CsCl*.

Minuten	Gefunden	$0{\cdot}01301 + 1{\cdot}87 \cdot 10^{-6} \cdot t$
60	0·013122	0·013122
90	0·013174	0·013178
120	0·013234	0·013234
150	0·013290	0·013290
180	0·013345	0·013346

Auch eine einzige Bestimmung der Löslichkeit in 0·05 mol. *CsCl* + 0·05 mol. *HCl* wurde bei einer Rotationszeit von 120 Minuten ausgeführt; sie gab 0·012785, mit dem Mittel der entsprechenden Werte in 0·1 mol. *HCl* und 0·1 mol. *CsCl*: 0·012788 übereinstimmend. Die berechneten Werte zeigen, dass der (zufällige) Analysenfehler durchschnittlich wesentlich geringer als 1 ‰ ist, und nur in zwei Bestimmungen 1·2 ‰ erreicht. Der Fehler der extrapolierten Werte ist deshalb gewiss höchstens 1 ‰. Ein Blick auf die Fig. 2 und 3 zeigt gleich, dass ein Zusammenhang zwischen den Resultaten der Potentialmessungen und der Löslichkeitsbestimmungen existieren muss. Die Bestimmungen in *LiCl* schliessen sich nahe an die in *HCl* an, dann ist die Abweichung bis *NaCl* ziemlich bedeutsam, bis *KCl* zweifach so gross und bis *CsCl* etwa 3½ mal so gross. Dieser Zusammenhang soll jetzt an anderweit bekannte Resultate und an die Theorien auf diesem Gebiete anknüpfend diskutiert werden.

Theoretischer Teil.

I. Die Hypothese über die lineare Variation von Aktivitätskoeffizienten und osmotischem Koeffizienten bei konstanter Totalkonzentration.

Wie in dem experimentellen Teil wird auch hier nur über die Verhältnisse in Mischungen univalenter Ionen gesprochen.

Wenn man sich auf die Grundlage der Bjerrumschen Theorie der „vollständigen" Dissoziation der starken Elektrolyten stellt und versucht über die Ursachen nachzudenken, welche bewirken, dass gleich starke Lösungen verschiedener starker Elektrolyten einen verschiedenen Aktivitätskoeffizienten — und deshalb z. B. einen etwas verschiedenen Gefrierpunkt — haben, dann liegt es am nächsten, in Analogie mit der Hypothese Kohlrauschs von der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, sich zu denken, dass der Aktivitätskoeffizient eines Ions nur auf der Totalkonzentration der Lösung und der Natur des Ions selbst beruht, von der Natur der übrigen Ionen aber unabhängig ist. Der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten — eine Grösse, die ja nichts mit der Konzentration der undissoziierten Molekeln zu tun hat, sondern nur den geometrischen Mittelwert der Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen bedeutet —, wird nach dieser Auffassung also wirklich additiv, oder genauer gesprochen: ihr Logarithmus wird eine additive Grösse. Für die Aktivitätskoeffizienten von HCl und KCl in 0·1 mol. reinen Lösungen können wir immer schreiben:

$$\log f_{HCl} = \frac{1}{2}(\log f_H + \log f_{Cl}) \text{ und } \log f_{KCl} = \frac{1}{2}(\log f_K + \log f_{Cl});$$

erst die Hypothese aber lehrt, dass $\log f_{Cl}$ in beiden Gleichungen denselben Wert besitzt, so dass wir aus diesen die einfache Gleichung:

$$\log f_{HCl} - \log f_{KCl} = \frac{1}{2}(\log f_H - \log f_K)$$

bilden können.

In Konsequenz dieser Additivitätshypothese wird es dann offenbar, dass der Aktivitätskoeffizient von HCl in allen Mischungen: $(HCl + KCl)_{0\cdot1\,\text{mol.}}$ eine konstante Grösse haben soll, so wie Ming Chow — wie erwähnt — auch glaubte experimentell gefunden zu haben. Wir haben aber gesehen, dass elektromotorische Messungen variierende Werte geben, verschieden nach der Natur des Chlorides, mit dem die Salzsäure gemischt ist.

Dass es aber unmöglich ist den Gedanken der unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen aufrecht zu erhalten, ist doch nicht

etwas neues[1]). So hat man gefunden, dass in gleich starken Lösungen $f_{NaCl} > f_{KCl}$, aber wenigstens in verdünnten Lösungen (bis 0·1 mol.) $f_{NaJO_3} = f_{KJO_3}$ und endlich $f_{NaOH} < f_{KOH}$.

Noch mehr entscheidend als solche experimentelle Befunde ist jedoch der thermodynamische Nachweis der Unrichtigkeit der Hypothese, welchen J. N. Brönsted[2]) gegeben hat, und der hier wiedergegeben werden soll, weil er für die folgenden Betrachtungen von grossem Wert ist; er beruht auf der Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung auf Mischungen mit konstanter Totalkonzentration m, z. B. eine Mischung von $(HCl + KCl)_m$ mit der KCl-Konzentration $m \cdot x$.

Die Gibbs-Duhem-Gleichung[3]) lehrt, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke folgende Relation gilt:

$$\sum_1^s n_k \cdot dF_k = 0,$$

wo n_k die Anzahl Mol des Stoffes „k" und F_k sein chemisches Potential, oder was bei Lösungen ungefähr dasselbe ist: seine partielle freie Energie, bedeutet; das Differentialzeichen gibt an, dass man die n_k-Werte variiert, während natürlicherweise die Konzentrationen, bei welchen die F_k-Werte durch Definition festgesetzt sind, konstant gehalten werden sollen. Wird diese Gleichung nun auf unsere Mischung von $m(1-x)$ Mol HCl, $m \cdot x$ Mol KCl und 1000 g = 55·51 Mol H_2O angewendet, so bekommt man:

$$m(1-x)dF_{HCl} + m \cdot x\, dF_{KCl} + 55{\cdot}51 \cdot dF_{H_2O} = 0.$$

Hierin werden nun eingeführt:

$$F_{HCl} = (RT \ln a_H \cdot a_{Cl} =)\ RT \ln m \cdot m(1-x) f_{HCl}^2,$$
$$F_{KCl} = RT \ln m \cdot mx \cdot f_{KCl}^2,$$

welche daraus folgen, dass die Aktivität des Chloridions $m \cdot f_{Cl}$, die des Wasserstoffions $m(1-x) f_H$ und $f_{Cl} \cdot f_H = f_{HCl}^2$ ist; endlich wird $55{\cdot}51 \cdot F_{H_2O} = -2RTm \cdot \varphi$ gesetzt, wo φ der von Bjerrum eingeführte osmotische Koeffizient[4]) ist. Einsetzung gibt dann:

---

[1]) G. N. Lewis und M. Randall, die nach vorhergehenden Arbeiten von MacInnes und Harned in ihrer vorzüglichen Thermodynamik diese Hypothese systematisch durchgearbeitet haben, sind selbst darüber im klaren, dass sie nur eine Annäherung darstellen kann. Es ist sogar unwahrscheinlich, dass man auch nur von einer Annäherung sprechen kann.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 877 (1922).

[3]) Über diese Gleichung, siehe z. B. N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 407 (1923).

[4]) In äusserst verdünnten Lösungen, wo „die Gasgesetze" als auch für die Ionen gültig betrachtet werden können, fordern diese: $55{\cdot}51 \cdot F_{H_2O} = -2RTm$. Die Form

$$m(1-x)\,d\ln(1-x) + mx\,d\ln x + 2m(1-x)\,d\ln f_{HCl} + 2mx\,d\ln f_{KCl} = 2m\cdot d\varphi,$$

indem ja m konstant ist. Weil:

$$d\ln(1-x) = -\frac{dx}{1-x} \text{ und } d\ln x = \frac{dx}{x},$$

heben die beiden ersten Glieder einander auf, und wir bekommen den einfachen, für unsere Betrachtungen wichtigen Ausdruck:

$$(1-x)\,d\ln f_{HCl} + x\,d\ln f_{KCl} = d\varphi. \qquad (I)$$

Wären nun wirklich f_{HCl} und f_{KCl} konstant, müsste auch φ konstant sein, d. h. bei sukzessiver Änderung einer Lösung von *HCl* (mit sehr wenig *KCl*) in eine Lösung von *KCl* (mit sehr wenig *HCl*) würde sich der Gefrierpunkt nicht ändern. Die Hypothese von der Unabhängigkeit der Ionenaktivitätskoeffizienten führt deshalb zu dem Resultate, dass alle (isotype) Elektrolyte in gleich konzentrierten Lösungen denselben Aktivitätskoeffizienten haben sollen; zu einem Verständnis der individuellen Verschiedenheiten kann sie uns dann nicht helfen.

Die elektrometrischen Messungen des vorigen Abschnittes haben nun indessen nicht nur gezeigt, dass $\ln f_{HCl}$ nicht konstant ist, sondern auch, dass er linear variiert, indem wir gefunden haben:

$$\ln f'_{HCl} = \ln f_{HCl} - \ln f^0_{HCl} = -ax,$$

wo f'_{HCl} den Aktivitätskoeffizienten des *HCl* relativ zum Aktivitätskoeffizienten in reinem 0·1 mol. $HCl = f^0_{HCl}$ bedeutet, $x\cdot 0{\cdot}1$ die Metallchloridkonzentration und a eine Konstante, die von der Natur des Salzes und von der Konzentration 0·1 mol. abhängt, von x aber unabhängig ist. Wir haben also gefunden: $d\ln f_{HCl} = -a\,dx$. Weil der lineare Verlauf unzweifelhaft ebenso wohl für das Salz, z. B. *KCl*, gültig sein muss, haben wir auch: $d\ln f_{KCl} = -b\,dx$, oder nach (I):

$$-a(1-x)\,dx - bx\,dx = d\varphi = -a\,dx + (a-b)\,x\cdot dx.$$

Machen wir nun mit J. N. Brönsted[1]) die naheliegende Annahme, dass auch φ linear mit x variiert, wird hierzu gefordert: $a = b$, und die Gleichung auf $d\varphi = -a\,dx$ reduziert. Integrieren wir nun diese Gleichung zwischen den beiden reinen Lösungen ($x = 0$ und $x = 1$), bekommen wir

$$\varphi_{KCl} - \varphi_{HCl} = -a,$$

wo ja: $a = -\dfrac{\ln f'_{HCl}}{x} = -(\ln f_{HCl(KCl)} - \ln f_{HCl(HCl)})$ ist.

dieser Gleichung ist zweckmässig, und man definiert deshalb den osmotischen Koeffizienten durch die Abweichung von diesem idealen Grenzgesetze durch die Formel:

$$55{\cdot}51\,F_{H_2O} = -2RTm\cdot\varphi.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2898 (1923).

Als Resultat der elektrometrischen Messungen in $(HCl + KCl)_{0.1\,mol.}$ haben wir nun gefunden (siehe S. 216) $0.11633 \log f'_{HCl} = -0.00098\,x$, woraus: $a = \frac{0.00098}{0.11633 \cdot 0.4343} = 0.0194$.

Ist die Hypothese Brönsteds von der linearen Variation des osmotischen Koeffizienten bei konstanter Totalkonzentration also korrekt, dann haben wir durch die elektrometrischen Messungen nicht nur die Variation des Aktivitätskoeffizienten von HCl in den Mischungen gefunden, sondern auch die Differenz der osmotischen Koeffizienten der beiden reinen Lösungen bestimmt:

$$\varphi_{KCl} - \varphi_{HCl} = -0.0194.$$

In der gleichen Weise bekommt man aus den übrigen elektrometrischen Messungen:

$$\varphi_{NaCl} - \varphi_{HCl} = -\frac{0.00049}{0.11633 \cdot 0.4343} = -0.0097;$$

$$\varphi_{CsCl} - \varphi_{HCl} = -\frac{0.00170}{0.11633 \cdot 0.4343} = -0.0336$$

und

$$\varphi_{LiCl} - \varphi_{HCl} = -\frac{0.00008}{0.11633 \cdot 0.4343} = -0.0016.$$

Diese Differenzen der osmotischen Koeffizienten, welche bei 20° gültig sein sollen, können wir nun mit den aus Gefrierpunktsbestimmungen, also bei 0° gültigen vergleichen, indem wir annehmen, dass sie mit der Temperatur nur wenig variieren[1]).

Sehr genaue Gefrierpunktsbestimmungen haben L. H. Adams[2]) mit KCl- und M. Randall und A. P. Vanselow[3]) mit HCl-Lösungen ausgeführt; diese beiden Messungsserien sind vielleicht die besten, die überhaupt existieren. Die zufälligen Fehler bei Adams Messungen scheinen nur bei einer der sechs Bestimmungen 0.0002° zu erreichen; gestützt auf das Debye-Hückelsche Grenzgesetz:

$$1 - \varphi = 0.3724 \sqrt{c}\ (= 0.3724 \sqrt{m}),$$

kann man eine Kurve: $(1 - \varphi)$, $\sqrt{m}$ zeichnen, mit einer Genauigkeit, die wenigstens 0.0001° (oder $\Delta\varphi = 0.0003$ bei $m = 0.1$) entspricht[4]).

[1]) Diese Annahme wird durch die Verdünnungswärmemessungen nicht ganz gerechtfertigt; denn es scheint, dass die individuellen Verschiedenheiten dieser erst bei wesentlich geringeren Konzentrationen als 0.1 mol. verschwindend werden. Wegen mangelhafter Kenntnis dieser Wärmetönungen und ihrer Temperaturabhängigkeit (die gross ist), ist eine genauere Berechnung zur Zeit jedoch kaum möglich.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 481 (1915).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2418 (1924).

[4]) Weil Adams nicht die Luft aus seinen Lösungen herausgetrieben hat, besteht doch eine Möglichkeit für einen etwas grösseren systematischen Fehler.

Die Messungen von Randall und Vanselow haben etwas grössere zufällige Fehler, die in einzelnen Fällen bis 0·0005° steigen können; weil aber diese Verfasser den Gefrierpunkt von 28 Lösungen gemessen haben, ist die $(1-\varphi)$, $\sqrt{m}$-Kurve hier gewiss mit einer noch grösseren Genauigkeit: 0·00007° ($\Delta\varphi = 0{\cdot}0002$ bei 0·1 mol.) bestimmt.

Die osmotischen Koeffizienten sind mittels der Formel:

$$\varphi = \frac{0{\cdot}26911\,\vartheta + 0{\cdot}000143\,\vartheta^2}{m}$$ (ϑ: die Gefrierpunktsdepression)

berechnet, in welchem $0{\cdot}26911 = \frac{1}{2 \cdot 1{\cdot}858}$ allgemein anerkannt ist, während der Zahlenfaktor 0·000143 von Lewis und Randall[1]) stammt, deren Berechnung ich für genauer als die von Noyes und Falk (die 0·00148 angeben) und von Bjerrum (der 0·000089 angibt) halte; das Glied mit ϑ^2 ist übrigens bei 0·1 mol. und schwächeren Lösungen nur ganz klein.

In dieser Weise werden $1-\varphi_{HCl} = 0{\cdot}0520 \pm 0{\cdot}0002$ und $1-\varphi_{KCl} = 0{\cdot}0715 \pm 0{\cdot}0003$, also $\varphi_{HCl} - \varphi_{KCl} = 0{\cdot}0195 \pm 0{\cdot}0005$ gefunden, in vorzüglicher Übereinstimmung mit unserem berechneten Wert: 0·0194.

Die für *NaCl*-[2]), *LiCl*-[3]) und besonders für *CsCl*-Lösungen[4]) existierenden Gefrierpunktsmessungen sind wesentlich weniger genau. Der Vergleich ergibt sich aus folgender Tabelle, wo $\varphi_{gem.}$ die aus den Gefrierpunkten durch die $(1-\varphi)$, $\sqrt{m}$-Kurve bestimmten osmotischen Koeffizienten und $\vartheta_{gem.}$ die dazu korrespondierenden Gefrierpunktsdepressionen sind, während $\varphi_{ber.}$ und $\vartheta_{ber.}$ die durch unsere Hypothese aus den elektrometrischen Messungen berechneten Werte sind; φ_{HCl} ist bei der Berechnung gleich 0·9480 gesetzt.

Tabelle 34. Gemessene und berechnete Gefrierpunkte.

	$\varphi_{gem.}$	$\varphi_{ber.}$	$\vartheta_{gem.}$ in Grad	$\vartheta_{ber.}$ in Grad	$\Delta\vartheta$ in Grad
LiCl . . .	0·946	0·9464	0·3515	0·3516	0·000
NaCl . . .	0·935	0·9383	0·3474	0·3486	$-0{\cdot}001_2$
KCl . . .	0·9285	0·9286	0·3449	0·3449	0·0000
CsCl . . .	0·924	0·9144	0·343	0·3397	+0·003

Die Differenzen lassen sich durch die Ungenauigkeiten in den Gefrierpunktsmessungen zwanglos erklären. Nur bei der *NaCl*-Lösung

[1]) Thermodynamics, S. 284; Gleichung (21) umgeschrieben.

[2]) W. D. Harkins und W. A. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2676 (1916).

[3]) H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 31 (1907).

[4]) H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 129 (1905).

erscheint die Abweichung merkwürdig gross; denn die Bestimmungen von Harkins und Roberts, welche mit der Apparatur von Adams ausgeführt sind, sollten eine bedeutend grössere Genauigkeit besitzen; eine graphische Untersuchung zeigt auch, dass ihre Bestimmungen bis 0·05 mol. sehr genau (die Fehler höchstens: 0·0002°) sind und das *NaCl* einen Platz gerade in der Mitte zwischen *HCl* und *KCl* (wie bei den elektrometrischen Messungen) erteilen; bei den drei Messungen in höheren Konzentrationen dürften aber Fehler unbekannter Natur untergelaufen sein, wenigstens ist die Messung bei 0·0836 mol. mit einem grossen Fehler behaftet.

Alles in allem bestätigen die Gefrierpunktsmessungen so die Hypothese von der linearen Variation von $\log f$ und φ (mit x) bei konstanter Totalkonzentration: je genauer die Gefrierpunktsmessungen, um so besser die Übereinstimmung.

Wenn man den Aktivitätskoeffizienten von z. B. *TlCl* in sehr geringer Konzentration in 0·1 mol. *HCl*, *LiCl*, *NaCl*, *KCl* und *CsCl* gelöst bestimmte, würden — wenn die Hypothese korrekt ist — die Differenzen zwischen den natürlichen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten in diesen Lösungen offenbar den Differenzen ihrer osmotischen Koeffizienten gleich sein; denn aus den früher gefundenen Gleichungen (S. 231):

$$\ln f_{HCl(HCl)} - \ln f_{HCl(KCl)} = \varphi_{HCl} - \varphi_{KCl}$$

und

$$\ln f_{HCl(HCl)} - \ln f_{HCl(LiCl)} = \varphi_{HCl} - \varphi_{LiCl},$$

ergibt sich:

$$\ln f_{HCl(LiCl)} - \ln f_{HCl(KCl)} = \varphi_{LiCl} - \varphi_{KCl},$$

in welcher die rechte Seite von der Natur des *HCl* unabhängig ist. Die Hypothese verlangt also:

$$\ln f_{HCl(LiCl)} - \ln f_{HCl(KCl)} = \ln f_{TlCl(LiCl)} - \ln f_{TlCl(KCl)} \; (= \varphi_{LiCl} - \varphi_{KCl}).$$

Nun kann man ja indessen die Variationen des Aktivitätskoeffizienten des *TlCl* ebensowohl durch Löslichkeitsbestimmungen als durch elektrometrische Messungen finden. Der thermodynamische Satz von der Konstanz des Löslichkeitsproduktes sagt uns nämlich:

$$s_{TlCl(KCl)} \cdot (s_{TlCl(KCl)} + 0{\cdot}1) \cdot f^2_{TlCl(KCl)} = s_{TlCl(LiCl)} \cdot (s_{TlCl(LiCl)} + 0{\cdot}1) \cdot f^2_{TlCl(LiCl)},$$

woher:

$$\ln f_{TlCl(LiCl)} - \ln f_{TlCl(KCl)} = (\varphi_{LiCl} - \varphi_{KCl}) = \frac{1}{2} [\ln s_{TlCl(KCl)} - \ln s_{TlCl(LiCl)}],$$

in welcher letzten Gleichung es angenommen ist, dass s klein gegenüber 0·1 ist. Ist dies nicht ein Zufall, so kann man natürlicherweise die Glieder mit $(s + 0{\cdot}1)$ zufügen, bekommt aber dadurch keine korrekte Gleichung; denn die beiden Lösungen, welche dann verglichen werden, haben nicht länger dieselbe Totalkonzentration, und ausserdem sind die s-Werte dann auch zu verschieden. Es wird deshalb gewiss richtiger sein, bei der einfachen Gleichung stehen zu bleiben; diese wird aber ein um so korrekterer Ausdruck für die Hypothese sein, je kleiner s gegenüber 0·1 ist.

Die obenstehende Gleichung, die also von der Natur des schwerlöslichen Chlorides unabhängig ist, können wir nun für einen Vergleich zwischen den Löslichkeitsbestimmungen des Nitrorhodanotetraminkobaltichlorids und den elektrischen Messungen benutzen.

Tabelle 35.

	$-\log f'_{HCl}$	s	$\frac{1}{2}(\log s - \log s_{(\text{in } HCl)})$
0·1 mol. *HCl*	(0·0000)	0·01216	(0·0000)
0·1 „ *LiCl*	0·0007	0·01219	0·0006
0·1 „ *NaCl*	0·0042	0·01238	0·0039
0·1 „ *KCl*	0·0084	0·01264	0·0084
0·1 „ *CsCl*	0·0146	0·01301	0·0147

Die Übereinstimmung ist vorzüglich; die grösste Abweichung (bei *NaCl*) entspricht einem Fehler von 1·3‰ in der Löslichkeitsbestimmung oder 0·03 Millivolt in der elektrometrischen Messung. Doch kann es nicht geleugnet werden, dass die Löslichkeit des Salzes ziemlich gross ist, so dass es möglicherweise etwas Zufälliges ist, dass die Übereinstimmung so vollständig geworden ist; mit einem schwerer löslichen Salze würde man vielleicht eine kleine systematische Abweichung finden. Selbst mit diesem Vorbehalt in Betrachtung genommen darf man doch gewiss zugeben, dass die Löslichkeitsbestimmungen sowohl die Genauigkeit der elektrometrischen Messungen als die Anwendbarkeit der zugrunde liegenden Hypothese bestätigen.

II. Brönsteds Theorie der spezifischen Interaktion und die Berechnungen von Debye-Hückel.

Obgleich die angeführten Messungen also mit ziemlich grosser Genauigkeit die Brauchbarkeit der Hypothese über die lineare Variation von Aktivitätskoeffizientenlogarithmen und von osmotischen Koeffizienten bei konstanter Totalkonzentration gezeigt haben, kann dieser Hypothese

doch keine allgemeine Gültigkeit zukommen, sondern sie kann nur stichhalten, wenn — wie eben bei diesen Messungen — die Rede von Mischungen mit einem gemeinsamen Ion ist. Wäre die Hypothese allgemein gültig, so würde nämlich das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten eines schwerlöslichen Salzes in zwei Salzlösungen von der Natur des schwerlöslichen Salzes vollständig unabhängig sein. Wie man sich leicht überzeugt, ist nämlich die Gleichung (I) (S. 231) davon ganz unabhängig, ob die zwei Elektrolyte, die die Mischungsreihe bilden, wie HCl und KCl, ein gemeinsames Ion haben, oder nicht, wie bei $KCl + NaNO_3$. In ganz derselben Weise wie vorher fortgehend, würde die Hypothese deshalb fordern:

$$\ln f_{NaNO_3(KCl)} - \ln f_{NaNO_3(NaNO_3)} = \varphi_{KCl} - \varphi_{NaNO_3}$$

oder

$$\ln f_{NaNO_3(LiCl)} - \ln f_{NaNO_3(NaNO_3)} = \varphi_{LiCl} - \varphi_{NaNO_3}$$

und also

$$\ln f_{NaNO_3(KCl)} - \ln f_{NaNO_3(LiCl)} = \varphi_{KCl} - \varphi_{LiCl},$$

wo ja die rechte Seite von der Natur des $NaNO_3$ ganz unabhängig ist, weshalb $NaNO_3$ durch ein beliebiges Salz ersetzt werden kann. Brönsted selbst hat aber bei seinen Löslichkeitsbestimmungen unzweideutig gezeigt, dass von einer so weitgehenden Unabhängigkeit gar keine Rede sein kann. Bei unseren Löslichkeitsbestimmungen in KCl und $NaCl$ haben wir ja gefunden:

$$\log f_{(NaCl)} - \log f_{(KCl)} = \frac{1}{2}(\log s_{(KCl)} - \log s_{(NaCl)}) = 0{\cdot}0045,$$

woraus $\frac{f_{(NaCl)}}{f_{(KCl)}} = 1{\cdot}010$[1]). In den gleichen Lösungsmitteln hat nun Brönsted für Oxalotetraminkobaltichlorid (also auch ein Chlorid!) dasselbe Verhältnis 1·010 gefunden, für das entsprechende Tetranitrodiaminkobaltiat aber 1·033[2]) und für Dichlorotetraminkobaltijodat 1·005.

Um die experimentellen Resultate wiederzugeben darf man sagen: die Aktivitätskoeffizientenlogarithmen ändern sich geradlinig sowohl in homoionigen wie in heteroionigen[3]) Mischungen, die osmotischen Koeffi-

[1]) $f_{(NaCl)}$ bedeutet: der Aktivitätskoeffizient des schwerlöslichen Salzes in 0·1 mol. $NaCl$.

[2]) Wenn das schwerlösliche Salz mit dem Lösungsmittel kein Ion gemeinschaftlich hat, ist die Relation zwischen Aktivitätskoeffizienten und Löslichkeit einfach:

$$\frac{f_{(NaCl)}}{f_{(KCl)}} = \frac{s_{(KCl)}}{s_{(NaCl)}}.$$

[3]) Kann aus der Interaktionstheorie gesehen werden, was aber nicht hier demonstriert werden soll.

zienten ändern sich geradlinig in homoionigen, parabolisch[1]) aber in heteroionigen Mischungen.

Die Verhältnisse liegen also nicht so einfach, wie die erwähnte Hypothese vermutet; warum diese aber trotz ihres plausiblen Charakters aufgegeben werden muss, ist erst durch eine Betrachtung der bei weitem stärker fundierten Theorie Brönsteds über „die spezifische Interaktion der Ionen“[2]) zu ersehen. Von dieser aus können wir verstehen, warum $\frac{f_{(NaCl)}}{f_{(KCl)}}$ für alle Chloride denselben Wert besitzt und ebenso für alle Nitrate, für ein Chlorid und ein Nitrat aber verschiedene Werte hat.

Die Theorie der spezifischen Interaktion erklärt diese und viele andere Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten in Mischungen isotyper Elektrolyten durch zwei Annahmen:

a) Ionen von entgegengesetzter Ladung wirken verschieden aufeinander ein, ganz nach der Natur der Kombination, während Ionen von gleichem Ladungsvorzeichen ganz gleichartig aufeinander einwirken.

b) Man kann jedem Ion eine spezielle „aussalzende“, also aktivitätsvergrössernde Wirkung auf alle die anderen Ionen in der Lösung beimessen.

Um diese beiden Einflüsse in Rechnung setzen zu können, wird eine Aufspaltung des Aktivitätskoeffizienten in ein Produkt von einer Reihe Faktoren vorgenommen; ist also die Rede von dem Aktivitätskoeffizienten eines Wasserstoffions in 0·1 mol. *HCl*, so wird dieser geschrieben:

$$f_H = f_{H(H)} \cdot f_{H(Cl)} \cdot f_{(H)} \cdot f_{(Cl)},$$

wo $f_{H(H)}$ die Einwirkung sämtlicher Wasserstoffionen und $f_{H(Cl)}$ die sämtlicher Chlorionen auf ein einzelnes Wasserstoffion (im Mittel) in Rechnung setzen soll — sie werden deshalb Interaktionskoeffizienten genannt, — während $f_{(H)}$ und $f_{(Cl)}$ die Aussalzungskoeffizienten sind. Für das Chlorion wird analog geschrieben:

$$f_{Cl} = f_{Cl(Cl)} \cdot f_{Cl(H)} \cdot f_{(H)} \cdot f_{(Cl)};$$

für den Aktivitätskoeffizienten des Chlorwasserstoffs bekommen wir demnach den etwas komplizierten Ausdruck:

$$f^2_{HCl} = f_H \cdot f_{Cl} = f_{H(H)} \cdot f_{H(Cl)} \cdot f_{Cl(Cl)} \cdot f_{Cl(H)} \cdot f^2_{(H)} \cdot f^2_{(Cl)}.$$

---

[1]) Folgt aus der Gleichung (I), wenn die Aktivitätskoeffizienten sich geradlinig, nicht aber parallel ändern.

[2]) J. N. Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 877 (1922).

Alle die Koeffizienten sind natürlicherweise Funktionen von Konzentration und Temperatur der Lösung; was der Einfluss der Natur der Ionen anbelangt, sind, wie erwähnt, Koeffizienten wie $f_{H(Cl)}$ von der Natur sowohl des H^+ als auch des Cl^- abhängig, Koeffizienten wie $f_{(H)}$ nur von der Natur des H^+ abhängig und endlich Koeffizienten wie $f_{H(H)}$ von der Natur der Ionen ganz unabhängig, also $f_{H(H)} = f_{Cl(Cl)}$. Wenden wir jetzt die Theorie auf den Aktivitätskoeffizienten eines Stoffes an, der in geringer Konzentration, z. B. in 0·1 mol. KCl und $NaCl$ sich befindet, — sagen wir $AgCl$ —, dann dürfen wir schreiben:

$$f^2_{AgCl(KCl)} = f_{Ag(KCl)} \cdot f_{Cl(KCl)} = f_{Ag(K)} \cdot f_{Ag(Cl)} \cdot f_{Cl(Cl)} \cdot f_{Cl(K)} \cdot f^2_{(K)} \cdot f^2_{(Cl)};$$

wir können $f_{Ag(K)}$ schreiben, weil ein Silberion, was die Einwirkung der positiven Ionen anbelangt, praktisch nur von den Kaliumionen beeinflusst wird, weil die Konzentration der Silberionen gegenüber der Konzentration dieser ja ganz verschwindend ist; aus derselben Ursache wird $f_{Cl(K)}$ und $f_{(K)}$ geschrieben. In der $NaCl$-Lösung ist analog:

$$f^2_{AgCl(NaCl)} = f_{Ag(NaCl)} \cdot f_{Cl(NaCl)} = f_{Ag(Na)} \cdot f_{Ag(Cl)} \cdot f_{Cl(Cl)} \cdot f_{Cl(Na)} \cdot f^2_{(Na)} \cdot f^2_{(Cl)}.$$

Nun wird also nach Brönsted angenommen:

$$f_{Ag(K)} = f_{Ag(Na)} = (f_{Cl(Cl)}).$$

Durch Logarithmieren und Subtraktion der beiden Gleichungen:

$$2\,[\log f_{AgCl(KCl)} - \log f_{AgCl(NaCl)}] = \log f_{Cl(K)} - \log f_{Cl(Na)} + 2\,[\log f_{(K)} - \log f_{(Na)}].$$

Wie man sieht, ist die rechte Seite von der Natur des Silberions ganz unabhängig. Jedes Chlorid soll also dasselbe Aktivitätskoeffizientenverhältnis geben:

$$\frac{f_{AgCl(KCl)}}{f_{AgCl(NaCl)}} = \frac{f_{TlCl(KCl)}}{f_{TlCl(NaCl)}} = \frac{f_{HCl(KCl)}}{f_{HCl(NaCl)}}.$$

Diese Forderung ist also genau dieselbe wie die der Hypothese von der linearen Variation, die wir durch die Experimente bestätigt gefunden haben: das Aktivitätskoeffizientenverhältnis ist für Chlorwasserstoff und ein komplexes Kobaltammoniakchlorid das gleiche trotz des grossen Unterschiedes zwischen den Naturen des Wasserstoffions und des komplexen Kobaltions.

Der auch oben angestellte Vergleich zwischen den elektrometrischen Messungen (oder den Löslichkeiten) und den Gefrierpunkten kann dann natürlicherweise auch aus dieser Theorie abgeleitet werden. Um dieses ganz klar zu sehen, werden wir den Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten von HCl in einer Mischung von $(HCl + KCl)$ mit konstanter Totalkonzentration aufschreiben:

$$f^2_{HCl(HCl+KCl)} = f_{H(H+K)} \cdot f_{H(Cl)} \cdot f_{Cl(Cl)} \cdot f_{Cl(H+K)} \cdot f^2_{(H+K)} \cdot f^2_{(Cl)}.$$

Geben wir $x = \frac{m_{KCl}}{m_{KCl} + m_{HCl}}$ eine kleine Vergrösserung dx, so bleiben nach der Theorie folgende Glieder konstant:

$$f_{H(H+K)} = f_{Cl(Cl)},\ f_{H(Cl)} \text{ und } f_{(Cl)};$$

also bekommen wir bei Differentiieren:

$$2d \ln f_{HCl(HCl+KCl)} = d \ln f_{Cl(H+K)} + 2d \ln f_{(H+K)}.$$

Weil die rechte Seite dieser Gleichung nur Glieder enthält, die für f_{HCl} und f_{KCl} in der Mischung gemeinschaftlich sind, müssen wir haben:

$$d \ln f_{HCl(HCl+KCl)} = d \ln f_{KCl(HCl+KCl)},$$

was man natürlicherweise auch bei Niederschreiben des Ausdruckes für $f^2_{KCl(HCl+KCl)}$ ersehen kann.

Greifen wir jetzt zurück zu dem Ausdrucke, den wir durch Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung auf diese Mischung gefunden haben, Gleichung (I), S. 231:

$$(1 - x)\, d \ln f_{HCl} + x\, d \ln f_{KCl} = d\varphi,$$

so bekommen wir durch Integration von $x = 0$ bis $x = 1$:

$$\begin{aligned} \ln f_{HCl(KCl)} - \ln f_{HCl(HCl)} &= \ln f_{KCl(KCl)} - \ln f_{KCl(HCl)} \\ &= (\ln f_{AgCl(KCl)} - \ln f_{AgCl(HCl)} =)\ \varphi_{KCl} - \varphi_{HCl}. \end{aligned}$$

Alle die Resultate, die die Hypothese von der linearen Variation für eine homoionige Mischung gegeben haben, lassen sich also auch aus der Theorie der spezifischen Interaktion gewinnen; nur die experimentell bestätigte lineare Variation selbst lässt sich aus dieser Theorie nicht herleiten.

Betrachten wir darnach die Aktivitätskoeffizienten von z. B. $AgCl$ in 0·1 mol. KNO_3 und $NaNO_3$:

$$\begin{aligned} f^2_{AgCl(KNO_3)} &= f_{Ag(K)} \cdot f_{Ag(NO_3)} \cdot f_{Cl(NO_3)} \cdot f_{Cl(K)} \cdot f^2_{(K)} \cdot f^2_{(NO_3)} \\ f^2_{AgCl(NaNO_3)} &= f_{Ag(Na)} \cdot f_{Ag(NO_3)} \cdot f_{Cl(NO_3)} \cdot f_{Cl(Na)} \cdot f^2_{(Na)} \cdot f^2_{(NO_3)}, \end{aligned}$$

woraus

$$\begin{aligned} 2\,[\log f_{AgCl(KNO_3)} - \log f_{AgCl(NaNO_3)}] &= \log f_{Cl(K)} - \log f_{Cl(Na)} \\ &\quad + 2\,[\log f_{(K)} - \log f_{(Na)}], \end{aligned}$$

weil ja $f_{Ag(K)} = f_{Ag(Na)}\ (= f_{Cl(NO_3)})$ ist. Wie man sieht, wird das Aktivitätskoeffizientenverhältnis ganz dasselbe in den Nitraten wie in den Chloriden; es ist also nicht von der Natur des Chloridions des schwerlöslichen Salzes (wie es nach der Hypothese von der linearen Variation sollte), sondern von der Natur des für die beiden Lösungsmittel gemeinsamen Nitrations unabhängig. Auch dieses hat Brönsted durch viele schöne Beispiele in der oben genannten Arbeit gezeigt.

Beim Arbeiten mit schwerlöslichen Salzen von anderen Typen als der uni-univalenten, aber mit uni-univalenten Lösungsmitteln hat Brönsted Grössen wie $\frac{f_{Cl(K)}}{f_{Cl(Na)}}$ und $\frac{f_{(K)}}{f_{(Na)}}$, jede für sich, bestimmen können. Als ein Resultat verschiedener Messungen hat er für 0·1 mol. Lösungen gefunden:

$$\frac{f_{Cl(Na)}}{f_{Cl(K)}} = 1{\cdot}000 \text{ und } \frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} = 1{\cdot}010,$$

also

$$\frac{f_{AgCl(NaCl)}}{f_{AgCl(KCl)}} = \frac{f_{HCl(NaCl)}}{f_{HCl(KCl)}} = 1{\cdot}010,$$

woraus:

$$0{\cdot}11633 \log f_{HCl(NaCl)} - 0{\cdot}11633 \log f_{HCl(KCl)} = 0{\cdot}00050 \text{ Volt},$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit: 0·00049 Volt, dem Resultat der elektrometrischen Messungen.

Die Theorie der spezifischen Interaktion kann beim ersten Blick etwas schwierig verständlich erscheinen; betrachtet man sie aber von den Vorstellungen aus, die auf dem Boden der Theorie von der „vollständigen" Dissoziation der starken Elektrolyten entstanden sind, und die ihre höchste Entwicklung in den Berechnungen von Debye und Hückel erreicht haben, so wird der Gedankengang in ihr ziemlich durchsichtig. Nach diesen Vorstellungen ist die Ursache der Existenz der Aktivitätskoeffizienten — also der Abweichung der Ionen von den „Gasgesetzen" — ja diese, dass man zu dem wohlbekannten Ausdrucke für die Arbeit, die bei Überführung eines Mols aus einer Lösung in eine andere: $RT \ln \frac{m_1}{m_2}$, wenn man ein Grammion überführen will, eine elektrische Arbeit addieren muss, die dadurch verursacht wird, dass das Ion von der Lösung elektrisch festgehalten wird mit einer Stärke, die mit der Konzentration der Lösung variiert; wir können dieses ausdrücken beim Schreiben:

$$A = RT \ln \frac{m_1 f_1}{m_2 f_2} = RT \ln \frac{m_1}{m_2} + A_1^{el.} - A_2^{el.},$$

wo $A_1^{el.} = RT \ln f_1$ die Arbeit ist, die die elektrischen Kräfte in der Lösung auf die Ladung des Ions ausüben, wenn ein Grammion aus der betreffenden Lösung in eine äusserst verdünnte in demselben Lösungsmittel (Wasser) übergeführt wird. Dass eine solche (negative) elektrische Arbeit gewonnen werden kann, beruht wie bekannt darauf, dass das einzelne Ion in der Lösung von einer „Ionenatmosphäre" umgeben ist,

in welcher die Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens zahlreicher vorhanden sind als die Ionen von dem Vorzeichen des Zentralions. Dieses ist unmittelbar einleuchtend, weil das Zentralion die Ionen der entgegengesetzten Ladung anzieht und die derselben Ladung abstösst. Diese Ionenatmosphäre wird nun ein elektrisches Potential auf der Stelle des Zentralions hervorrufen, das um so grösser ist, je grösser die Totalkonzentration. Dieses Potential haben P. Debye und E. Hückel[1]) berechnet; wir bemerken vorläufig nur, dass es mit der Ladung ε des Zentralions proportional ist: $\psi = \varepsilon \cdot \varphi(c, T)$. Ausser diesem Potentiale aber werden auch die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, welche teilweise nach der Ionenladung orientiert sind, ein Potential auf der Stelle des Zentralions hervorrufen; es wird sicherlich erlaubt sein anzunehmen, dass auch dieses Potential mit der Ladung des Zentralions proportional ist: $\psi' = \varepsilon \cdot \varphi'(c, T)$. Die Überführung des Ions in die „unendlich" verdünnte Lösung (Konzentration m_∞) kann nun vorgenommen werden, indem wir a) erstens in kleinen Portionen $d\varepsilon$ dem Ion seine Ladung wegnehmen, dann b) das elektrisch neutrale „Ion" überführen, und c) endlich ihm die Ladung wieder differentiell zuführen. Ausser der Arbeit, die die restierende Ionenladung bei der Entfernung auf den Teil $d\varepsilon$ ausübt, und von der wir hier annehmen können, dass sie bei der Aufladung wieder von uns geliefert werden muss, werden bei a) die elektrischen Kräfte die Arbeit:

$$\int_0^\varepsilon (\psi + \psi')\, d\varepsilon = \int_0^\varepsilon (\varphi + \varphi')\, \varepsilon\, d\varepsilon = \frac{1}{2}(\varphi + \varphi')\varepsilon^2 = \frac{1}{2}\psi\varepsilon + \frac{1}{2}\psi'\varepsilon$$

leisten; bei b) gewinnen wir die „Gasgesetzarbeit"[2]) für ein einzelnes Molekül:

$$kT \ln \frac{m_1}{m_\infty} \quad \left(k = \frac{R}{N}\right);$$

bei c) ist das Potential von der Ionenatmosphäre Null, während das Potential von dem Lösungsmittel einen Wert ψ'_∞ haben wird; wir müssen also hier eine Arbeit

$$\int_0^\varepsilon \psi'_\infty \cdot d\varepsilon = \frac{1}{2}\varepsilon\psi'_\infty$$

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

[2]) Dieses ist vielleicht nicht ganz korrekt, weil auch das Potential neutraler Moleküle von Ionenladungen beeinflusst wird, selbst wenn sie nicht Dipole sind; der hierdurch verursachte Fehler kann aber nur eine ganz untergeordnete Bedeutung haben.

entgegen der Abstossung von den in jedem Augenblicke gedrehten Dipolen ausführen; ψ'_∞ ist wahrscheinlich numerisch grösser als ψ', weil das Ion in höherem Grade die Dipole sich gegenüber orientieren kann, wenn es praktisch allein ist und nicht von den übrigen Ionen darin gestört wird. Alles in allem bekommen wir also für die elektrische Arbeit, berechnet per Grammion:

$$A^{el.} = RT \ln f = \frac{N}{2} \psi \varepsilon + \frac{N}{2} \psi' \varepsilon,$$

wenn wir als Nullwert für ψ' den Wert dieses Potentials: ψ'_∞ im reinen Lösungsmittel gebrauchen; ψ' wird hierdurch positiv, während ψ natürlicherweise negativ ist.

Da nun ψ additiv aus Partialpotentialen von jeder der Ionenarten, welche sich in der Ionenatmosphäre befinden, zusammengesetzt wird, versteht man leicht die Brönstedsche Aufspaltung des Aktivitätskoeffizienten in eine Reihe Faktoren. Für ein Silberion in einer KCl-Lösung schreibt Brönsted:

$$f_{Ag(KCl)} = f_{Ag(K)} \cdot f_{Ag(Cl)} \cdot f_{(K)} \cdot f_{(Cl)};$$

das können wir so auffassen:

$$RT \ln f_{Ag(KCl)} = RT \ln f_{Ag(K)} + RT \ln f_{Ag(Cl)} + RT[\ln f_{(K)} + \ln f_{(Cl)}]$$
$$= \frac{N\varepsilon}{2}[\psi_{Ag(K)} + \psi_{Ag(Cl)}{}^{1)} + \psi_{Ag(H_2O)}],$$

wo $\psi_{Ag(H_2O)}$ das Potential der Molekülen des Lösungsmittels bedeutet, ein Potential, welches also nach Brönsted durch die Natur der gelösten Ionen additiv bestimmt sein soll.

Der wichtigste Punkt in der Theorie der spezifischen Interaktion ist wohl der, dass $f_{Ag(K)}$ von der Natur der beiden Ionen unabhängig ist; das bedeutet offenbar, dass dieses auch für $\psi_{Ag(K)}$ gelten darf, und die Ursache hierzu muss dann, wie Brönsted selbst hervorhebt, darin liegen, dass die Kaliumionen sich nur ganz ausnahmsweise dem betrachteten Silberion so weit annähern, dass die sekundären Wirkungen, die aus ihren individuellen Elektronenkonfigurationen entspringen, sich geltend zu machen vermögen; das Abstossen der Kaliumionen durch das Silberion hält also normal diese in einem solchen Ab-

[1]) Diese Auffassung der Interaktionskoeffizienten wie $f_{Ag(Cl)}$ als Potentiallogarithmen berechtigt uns zu dem wichtigen Postulat $f_{Ag(Cl)} = f_{Cl(Ag)}$, welches die Bestimmung von Aktivitätskoeffizientendifferenzen der Lösungsmittel (0·1 mol. KCl usw.) durch Löslichkeitsbestimmungen ermöglicht, was aber erst in einer späteren Arbeit näher gezeigt werden soll.

stande, dass ihre gegenseitige Einwirkung nur die zwischen zwei punktförmigen Ladungen wird.

In wie hohem Grade dieses nun der Fall ist, kann man annäherungsweise mittels der Debye-Hückelschen Berechnungen schätzen; wir können z. B. die Mittelwerte der K^+- und Cl^--Konzentrationen in einer 0·1 mol. KCl-Lösung eben ausserhalb der Oberfläche eines Silberions berechnen durch Hilfe der Gleichungen:

$$n_+ = n \cdot e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} \cdot dv \quad \text{und} \quad n_- = n \cdot e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}} \cdot dv,$$

wo n_+ und n_- die Anzahl positiver bzw. negativer Ionen im Volumenelemente dv, in welchem das Potential ψ ist, bedeutet, während n die Anzahl der positiven oder negativen Ionen per Kubikzentimeter $= \frac{N \cdot c}{1000}$ (N die Zahl Avogadros) und $k = \frac{R}{N}$ ist. ψ ist bestimmt durch:

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D} \cdot \frac{e^{\varkappa a}}{1 + \varkappa a} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\,^{1}),$$

wo D die Dielektrizitätskonstante (für Wasser bei 20° 80·55) ist, a der „Radius" des Silberions, d. h. der durchschnittliche Wert für den kleinsten Abstand von dem Zentrum des Silberions, welchen das Zentrum eines anderen Ions erreichen kann, $\varkappa = 0{\cdot}327 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{c}$ für univalente Ionen bei 20° und r endlich der Abstand des Volumenelements von dem Zentrum des Silberions. Setzen wir jetzt also $r = a$ und ausserdem $a = \frac{\sqrt{c}}{\varkappa}$, wodurch a den plausiblen Wert $3{\cdot}06 \cdot 10^{-8}$ cm bekommt, so wird

$$\log \frac{n_-}{n_+} = 0{\cdot}87 \cdot \frac{\varepsilon^2}{D \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{c}} \cdot \frac{10^8}{3{\cdot}06}$$

gleich ausserhalb der Oberfläche, und in dem Abstande $r = 2a$, wo die individuellen Wirkungen wohl in der Hauptsache verschwunden sind:

$$\log \frac{n_-}{n_+} = 0{\cdot}87 \cdot \frac{\varepsilon^2}{D \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{c}} \cdot \frac{1}{e^{\sqrt{c}}} \cdot \frac{10^8}{6{\cdot}12}.$$

Hierdurch werden folgende Werte für das Verhältnis zwischen den Konzentrationen von negativen und positiven Ionen berechnet:

	$c = 0{\cdot}01$	0·1	1·0
$r = a$	65	33	10
$r = 2a$	8·0	3·6	1·5

[1]) Debye und Hückel, loc. cit., S. 192, Gleichung (17) und (18).

Unmittelbar ausserhalb der Oberfläche des Silberions werden also in 0·1 mol. *KCl* von 100 Ionen nur 3 Kaliumionen und 97 Chlorionen sein; man versteht dadurch, dass die Natur der Kaliumionen für $f_{Ag(KCl)}$ eine untergeordnete Rolle im Verhältnis zu der der Chlorionen spielt, was eben in der Unabhängigkeit des $f_{Ag(K)}$ von der Natur der beiden Ionen seinen Ausdruck findet.

Man bekommt aber zugleich den Eindruck, dass die Theorie der spezifischen Interaktion kaum streng exakt sein kann, wenn man mit Mischungen univalenter Ionen zu tun hat. Bei Mischungen lauter divalenter Ionen wird sie dagegen wahrscheinlich ausserordentlich viel genauer erfüllt sein; hier wird $\frac{n_-}{n_+}$ in 0·1 mol. Lösungen für $r = a$ gleich 10^6 und für $r = 2a$ gleich 160 gefunden. Selbst aber, wo die Theorie nicht vollständig korrekt ist, repräsentiert sie doch eine erste Annäherung von sehr bedeutendem Werte.

Am Schluss sollen einige Bemerkungen geäussert werden über den interessanten Versuch, den E. Hückel[1]) gemacht hat durch Annahme einer mit der Konzentration linear verbundenen Verminderung in der Dielektrizitätskonstante einer Lösung eine allgemeine Formel für die $\log f, c$-Kurve bis zu den höchsten Konzentrationen zu finden. Hückel kommt zu einem sehr komplizierten Ausdruck, der jedoch bei gewöhnlicher Temperatur mit bedeutender Annäherung durch die einfache Formel:

$$\log f = -0{\cdot}504 \cdot \frac{\sqrt{c}}{1 + a \cdot \sqrt{c}} + b \cdot c - \log(1 + 0{\cdot}036 \cdot m)$$

für einen uni-univalenten Elektrolyten bei 25° wiedergegeben werden kann; a ist mit dem „Ionenradius" (der für beide Ionen gleich gesetzt werden kann) proportional, und b hängt von dem Vermögen des Elektrolyten, die Dielektrizitätskonstante herunterzusetzen, ab. Hückel hat seine Formel geprüft und sie in guter Übereinstimmung mit einer Reihe elektrometrischer Messungen gefunden; sie ist später durch G. Scatchard[2]) und H. S. Harned[3]) mit dem gleichen befriedigenden Resultate geprüft worden. Wir haben ja auch gesehen, dass sie, für 20° umgeformt, meine elektrischen Messungen von f_{HCl} zwischen $m = 0{\cdot}01$ und $m = 1$ ausserordentlich genau wiederzugeben imstande ist.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 641 (1925).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 326 (1926).

Dennoch glaube ich, dass Hückel uns eher eine wertvolle Interpolationsformel als eine wirkliche Lösung dieses Problems gegeben hat und das aus folgenden Gründen:

1. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung, welche Hückel durch seinen Ausdruck erreicht hat, ist von einem rein formellen Charakter. So findet Hückel aus den a-Werten, die er anwenden musste, folgende „Ionenradien“: für HCl $3{\cdot}23 \cdot 10^{-8}$, für $LiCl$ $3{\cdot}62 \cdot 10^{-8}$, für $NaCl$ aber nur $2{\cdot}35 \cdot 10^{-8}$ cm. Oder noch deutlicher: bei der Berechnung von $\log f_{HCl}$ aus den Messungen von Noyes und Ellis wird zu der Ausrechnung von a und b u. a. ihre Messung bei $m = 4{\cdot}48$ ($c = 4{\cdot}1$) gebraucht; aus dem gefundenen Werte für b geht aber hervor, dass die 4·1 norm. Salzsäure eine negative Dielektrizitätskonstante haben sollte; die Formel lässt sich also vorzüglich anwenden, selbst wo die physikalische Grundlage vollständig ausbleibt[1]).

2. Die Debye-Hückelsche Einführung des „Ionenradius“, d. h. der Mittelwert für die Annäherungsabstände aller anderen Ionen an einen bestimmten, ist von sehr problematischem Werte. Hückel behandelt möglicherweise aus dieser Ursache die Frage nach den „Ionenradien“ sehr einfach. Wenn er $\log f_{HCl}$ in einer Mischung $(HCl + KCl)_{c=0{\cdot}1}$ berechnet, setzt er so ohne weiteres alle die Ionenradien gleich gross. Dadurch findet er einen, praktisch gesprochen, linearen Gang des $\log f_{HCl}$ mit einer solchen Neigung, dass

$$\log f_{HCl(KCl)} = \log f_{HCl(HCl)} - 0{\cdot}0085$$

wird, in vollständiger Übereinstimmung mit meinen elektrometrischen Messungen $\left(\frac{0{\cdot}00098}{0{\cdot}11633} = 0{\cdot}0084\right)$. Dieses Resultat ist formell ausgezeichnet; er hat es aber erreicht bei Entfernung der einzigen Grösse, die für HCl charakteristisch ist, wenn dieser Stoff sich in geringer Konzentration in der KCl-Lösung befindet. Man darf deshalb (nach ihm) erwarten, dass jeder andere uni-univalente Elektrolyt in kleiner Menge in HCl und KCl ($c = 0{\cdot}1$) gelöst denselben Unterschied in $\log f$ haben wird; das gilt aber, wie wir gesehen haben, nur für Chloride.

3. Überhaupt lässt sich die Hückelsche Theorie kaum mit der Theorie der spezifischen Interaktion in Übereinstimmung bringen. Es ist aus dem hinter Hückels Theorie liegenden Bornschen Gedanken ganz unverständlich, dass die Überführung eines komplexen Kobaltammoniakions aus einer $NaCl$- in eine KCl-Lösung einen Arbeitsgewinn gibt, der praktisch der gleiche wie bei Überführung eines

[1]) Harned hat eine ähnliche Beobachtung bei der Berechnung von $\log f_{LiCl}$ aus einigen seiner elektrometrischen Messungen gemacht.

Wasserstoffions ist; denn diese Arbeit ist doch in der Hauptsache durch den Ausdruck $\frac{\varepsilon^2}{2r}\left(\frac{1}{D_{NaCl}}-\frac{1}{D_{KCl}}\right)$ bestimmt, der in wesentlichem Grad von dem Ionenradius r abhängt.

4. Ein Messungsresultat wie das vorher genannte, dass bei derselben Konzentration $f_{NaCl} > f_{KCl}$, $f_{NaJO_3} = f_{KJO_3}$ und $f_{NaOH} < f_{KOH}$ ist, erscheint mit der Hückelschen Theorie ganz unvereinbar; denn bei Umtausch von Natrium mit Kalium ändern sich sowohl der „Ionenradius", wie die Dielektrizitätskonstante in allen drei Fällen in einer und derselben Richtung; für eine „spezifische" von der Ionenkombination abhängige Wirkung hat die Hückelsche Theorie keinen Platz.

Es wird deshalb in Verbindung mit den Debye-Hückelschen Grenzgesetzen für $\log f$ und $1-\varphi$ wahrscheinlich die Brönstedsche Interaktionstheorie sowohl für die theoretische wie für die experimentelle Forschung auf diesem bedeutungsvollen Gebiete den Weg vorwärts zeigen.

Zusammenfassung.

1. Es sind bei 20° elektrometrische Bestimmungen von Aktivitätskoeffizienten in Salzsäurelösungen von den Konzentrationen 0·01 bis 1 mol. ausgeführt worden. Sie zeigen den wohlbekannten Gang mit einem Minimum bei ungefähr $m = 0{\cdot}35$. Innerhalb 0·05 Millivolt lassen sich die Resultate durch die Hückelsche Gleichung:

$$\log f = -0{\cdot}500\,\frac{\sqrt{c}}{1+1{\cdot}4\sqrt{c}} + 0{\cdot}136\cdot c - \log\,(1+0{\cdot}036\cdot m)$$

wiedergeben, was jedoch nicht als ein Beweis für die theoretische Berechtigung der Gleichung genommen werden kann.

2. Es sind, ebenfalls bei 20°, sorgfältige Messungen von *HCl*-Aktivitätskoeffizienten in Mischungen mit *LiCl*, *NaCl*, *KCl* oder *CsCl*, in welchen die totale Chloridkonzentration immer 0·1 Mol in 1000 g Wasser (Vakuum) ist, ausgeführt worden. Die Messungen zeigen eine mit dem Mischungsverhältnisse $x = \frac{m_{Salz}}{m_{Salz}+m_{HCl}}$ lineare Änderung von $\log f_{HCl}$ (innerhalb der Messungsfehler von 0·02 Millivolt). Wird f_{HCl} in 0·1 mol. *HCl* gleich $0{\cdot}799_0$ gesetzt, werden die extrapolierten Werte in 0·1 mol. *LiCl*, *NaCl*, *KCl* und *CsCl* bzw. $0{\cdot}797_7$, $0{\cdot}791_3$, $0{\cdot}783_7$ und $0{\cdot}772_6$.

3. Es sind bei 20° Löslichkeitsbestimmungen von Nitrorhodanotetraminkobaltichlorid, dessen Präparation beschrieben wird, in 0·1 mol. *HCl*, *LiCl*, *NaCl*, *KCl* und *CsCl* ausgeführt worden. Da das kom-

plexe Ion nicht ganz stabil ist, wird die Löslichkeit als Funktion der Zeit bestimmt; die Funktion ist linear, und die Löslichkeit, der Zeit Null entsprechend, deshalb sicher bestimmbar. In der für die Lösungsmittel angegebenen Ordnung sind die Löslichkeiten: 0·01216, 0·01219, 0·01238, 0·01264 und 0·01301 Mol in 1000 g Wasser (Vakuum) (+ 0·1 mol. Salz).

4. Die theoretische Behandlung ist auf Mischungen univalenter Ionen beschränkt.

Da f_{HCl} nicht konstant gefunden wird, kann die Mac Innes-Harned-Lewissche Hypothese, dass der Aktivitätskoeffizient eines Ions nur von seiner eigenen Natur und von der Totalkonzentration abhängig sein sollte, nicht richtig sein. Dieses ist früher thermodynamisch von Brönsted gezeigt worden, dessen Beweis seiner Wichtigkeit halber wiedergegeben wird.

5. Statt dieser Hypothese hat Brönsted zwei andere aufgestellt: „die Hypothese über die lineare Variation von Aktivitätskoeffizientenlogarithmen und von osmotischen Koeffizienten" und die „Theorie der spezifischen Interaktion", welche einander ergänzen sollen. Es ist gezeigt, dass diese zwei Hypothesen jedoch nur für Mischungen von Salzen mit einem gemeinsamen Ion zu denselben Folgerungen führen, für heteroionige Mischungen dagegen zu verschiedenen. Die ausgeführten Messungen (mit homoionigen Mischungen) bestätigen mit bedeutender Genauigkeit die für die beiden Hypothesen gemeinsamen Folgerungen. Aus den Löslichkeitsbestimmungen Brönsteds kann man ersehen, dass die Hypothese über die lineare Variation in heteroionigen Mischungen nicht richtig sein kann: der osmotische Koeffizient bewegt sich hier nicht linear, vermutlich aber parabolisch.

6. Die Theorie der spezifischen Interaktion, die sicherlich eine Hypothese von bedeutendem Wert repräsentiert, wird beschrieben und ihr Zusammenhang mit der Theorie der „vollständigen" Dissoziation und den Debye-Hückelschen Berechnungen beleuchtet.

7. In einigen Schlussbemerkungen wird gegen die letzte Arbeit Hückels über den $\log f, c$-Zusammenhang Stellung genommen, besonders weil die zugrunde liegende Idee mit der Theorie der spezifischen Interaktion unvereinbar erscheint.

Es ist mir zuletzt eine liebe Pflicht Herrn Professor J. N. Brönsted für die Gelegenheit, die er mir zur Ausführung dieser Arbeit gegeben hat, und das Interesse, das er ihr während ihrer Entstehung gezeigt hat, herzlich zu danken.

Kopenhagen, Juni 1926.

Adhäsionskräfte in Lösungen. VIII [1].

Zur Frage über Löslichkeit und Adsorption der Elektrolyte.

Von

Nikolai Schilow und **Mark Tschepelewetzky.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 26.)

I. Kolloidchemische Vorgänge und molekulare Struktur.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse sind wir früher mit unseren Mitarbeitern zum Schlusse gekommen, dass die Reihen, in welche sich die Elektrolyte nach ihrer Adsorbierbarkeit, Koagulationsfähigkeit und desgleichen einordnen lassen, regelmässige Änderungen und Verschiebungen einzelner Glieder erleiden können, wobei bei den Koagulationserscheinungen die Valenz des tätigen Ions, bei der Adsorption dessen Stelle in der Spannungsreihe, bei der Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen sein Volum in den Vordergrund zu treten scheinen, obgleich im allgemeinen alle drei Eigenschaften eine mitwirkende Rolle zu spielen pflegen [2].

Als allgemeine Regel konnte angenommen werden, dass den negativen Solen bzw. Adsorbenten meistens eine „konvalente" Reihe der Kationen (bei konstantem Anion), dagegen eine „antivalente" Reihe der Anionen (bei konstantem Kation) entspricht. Am positiven Sol bzw. Adsorbenten ist das Umgekehrte der Fall.

Wir haben seiner Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass die Regel von Schulze-Hardy in ihrer klassischen Form nicht ohne weiteres auf die Koagulationsvorgänge anwendbar ist. Obgleich die Wirkung der Elektrolyte im grossen ganzen der Zahl ihrer Ladungen folgt, werden doch eigentümliche Abweichungen und Umstellungen beobachtet, welche nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können. Ausser dem Einfluss der Elektrolytekonzentration, der Natur des lösenden Mediums sowie auch des chemischen Charakters des Sols bzw. Adsorbenten, wird durch die Regel von Schulze-Hardy nicht auch die Struktur

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 25 (1920); **100**, 425 (1922); **101**, 353 (1922); **104**, 46 (1923); **118**, 79 (1925); **118**, 361 (1925).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 425 (1922).

der adsorbierbaren, bzw. koagulierend wirkenden Molekel in Betracht gezogen. Es sollen indes zur Zeit diejenigen Anschauungen, welche allein die Ionenladungen ins Auge fassen, für zu primitiv und zur Beherrschung des ganzen Tatsachenmaterials nicht ausreichend gehalten werden.

Es sind neuerdings bekanntlich mehrere Versuche gemacht worden, verschiedene physikalische Eigenschaften der Molekel auf deren Struktur und damit verbundene Faktoren zurückzuführen. In erster Linie seien die Arbeiten von H. G. Grimm[1]) erwähnt, welcher zuerst darauf hinwies, dass die Eigenschaften der Ionen nur dann aufgeklärt und vorausgesehen werden können, wenn ausser der Ladungszahl und der Ionendimension auch die Struktur der äusseren Elektronenhüllen mitberücksichtigt wird. Besondere Wichtigkeit erlangt diese Überlegung in dem Falle, wenn man mit Ionen zu tun hat, welche keine Edelgaskonfiguration der äusseren Elektronenbahnen besitzen. Durch einige Annahmen gelang es bekanntlich M. Born[2]) zuerst die Gitterenergie der Alkalihalogensalze zu berechnen und nachher in Gemeinschaft mit Heisenberg[3]) auch die Polarisation der Ionen in Kristallen mathematisch zu behandeln. Auf die wichtige Rolle der Polarisation der Atome und der Deformation der Elektronenbahnen für die Ausbildung von Eigenschaften der Molekel wies ferner Fajans[4]) in seinen schönen theoretischen Arbeiten hin. Aus diesen Arbeiten folgt unzweideutig, dass die Struktur und die Deformation der Elektronenhüllen bei der Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, Vorgänge und Zustände von Atomen bzw. von Ionen und Molekeln unbedingt ins Auge gefasst werden sollen. Dies gilt selbstverständlich auch für die Adsorptions- bzw. Koagulationsvorgänge, so dass wir dafür keine einfache Valenzregel und keine stets ungestörten regelmässigen Reihen erwarten können, solange wir mit verschieden gebauten und polarisierten Atomen und Ionen zu tun haben. Hierzu kommt noch, dass die drei oben erwähnten Faktoren in einzelnen Fällen relativ stark die Gesamterscheinung beeinflussen können und auch mit in Rechnung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921) und **100**, 403, 410 (1922).

[2]) Atomtheorie des festen Zustandes 1923.

[3]) M. Born und Heisenberg, Zeitschr. f. Physik **23**, 388 (1924); M. Born, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 382 (1924).

[4]) K. Fajans und K. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **2**, 309 (1920); K. Fajans und H. Grimm, Zeitschr. f. Physik **2**, 299 (1920); K. Fajans, Naturwissenschaften **11**, 165 (1923); K. Fajans und Hassel, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 495 (1923); K. Fajans und Joos, Zeitschr. f. Physik **23**, 1 (1924); K. Fajans, Zeitschr. f. Kristallographie **61**, 18 (1925); Uspechi Fésičeskich Nauk **5**, 294 (1926) [Russisch].

gebracht werden müssen. Selbstverständlich kann die ganze Frage im allgemeinen zur Zeit nicht zahlenmässig bzw. mathematisch behandelt werden. Jedoch ist eine qualitative Betrachtung in einzelnen Gebieten wohl möglich und eine präliminäre Forschung bietet ein gewisses Interesse.

Wir stellten uns daher zur Aufgabe die Adsorption und die Löslichkeit der Elektrolyte in deren Abhängigkeit vom Molekelbau und vom gegenseitigen Einfluss der beteiligten Ionen (Polarisation, Deformation) zu studieren. Es sollen in dieser Arbeit vorläufig nur Adsorptionsversuche mit Alkalihalogensalzen beschrieben werden. Unsere Betrachtungen über Löslichkeit beziehen sich auch auf andere Salze, sind aber überhaupt noch als eine Skizze aufzufassen.

II. Adsorption der Alkalihalogensalze.

Die Untersuchung der Adsorption geschah in üblicher Weise. Als Adsorbent wurde die „aktivierte" Holzkohle benutzt, welche zuerst mit Salzsäure gewaschen und nachher während etwa zwei Monate bis zum völligen Verschwinden der *Cl'*-Ionenreaktion mit destilliertem Wasser sorgfältig durchwaschen wurde. Die adsorbierten Mengen[1]) wurden durch Titration nach Volhard unter Anwendung einer Mikrobürette bestimmt. Die Titrationsfehler überstiegen nicht die Diskrepanz der Parallelversuche. Die Resultate der letzten stimmten sehr gut überein.

In der Tabelle 1 sind die adsorbierten Mengen, als Mittel von zwei bis drei Parallelversuchen, in Prozenten auf die Anfangskonzentration ($^1/_{60}$ Mol) angegeben. In einzelnen Versuchen wurde 2 g Kohle auf 25 cm³ der Lösung benutzt.

Tabelle 1.

Ionen	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
J	21·95	20·4	21·2	22·0	—
Br	10·5	9·6	10·5	11·45	—
Cl	6·5	5·6	6·7	7·9	8·8

Die zugehörige Fig. 1 gibt diese Zahlen graphisch dargestellt an, wobei dieselben auf den Ordinatenachsen aufgetragen sind, auf den Abszissenachsen ist die Reihenfolge der Alkaliionen mit willkürlichen aber gleichen Abständen zwischen den einzelnen Gliedern angegeben.

[1]) Sämtliche Reagenzien von Merck und Kahlbaum, umkristallisiert.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zuerst der weitgehende Parallelismus in der Adsorption von Chloriden, Bromiden und Jodiden zu notieren, ferner die Abweichung von der additiven Adsorption für die Lithiumsalze. Bemerkenswert ist auch die eigentümliche Analogie der Reihenfolge der Zahlen für die Adsorption und die Schmelztemperaturen der Alkalihalogenide[1]). Aus den Fig. 1 und 2 ist zu ersehen, dass die betreffenden Kurven genau in entgegengesetzten Richtungen verlaufen. Dies kann gewiss nicht als Zufall angesehen werden, weil dieselbe Tatsache sich auch zum Teil an der Adsorption anderer Stoffe bemerken lässt, indem die schwer schmelzbaren Stoffe aus den Lösungen meistens weniger adsorbiert werden, als die leichtschmelzbaren. Es sei uns ein Versuch gestattet, diesen Zusammenhang physikalisch zu deuten. Bei der Adsorption wird bekanntlich eine Orientierung der Molekel auf der Oberfläche des Adsorbenten angenommen, wobei die Adsorption mit der Kristallbildung oft verglichen wird. Diese Analogie ist aber keineswegs eine richtige. In der Tat kristallisieren die Alkalihalogenide im regulären System und die Orientierung der Molekel auf den für diese Salze typischen Würfelflächen wird durch das Schema 1 wieder-

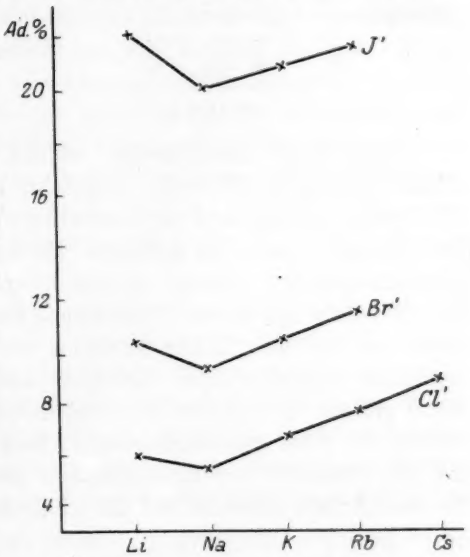


Fig. 1. Adsorption der Alkalihalogenide.

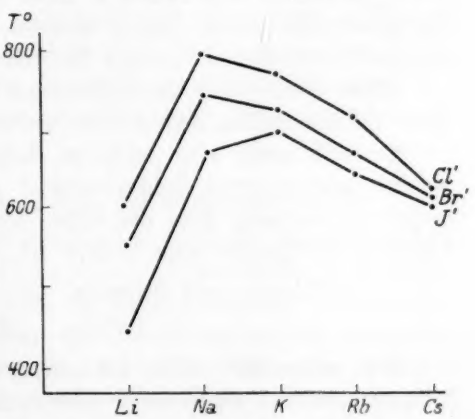


Fig. 2. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide.

[1]) Die Daten sind der Arbeit K. Fajans, Zeitschr. f. Kristallographie loc. cit., entnommen.

gegeben. Dagegen auf der Oberfläche des Adsorbenten ist nach Langmuir die adsorbierte Schicht der Molekel nach dem Schema 2 orientiert.

− + − + −	+ + + + +
+ − + − +	− − − − −
Schema 1.	Schema 2.

Diese letzte Orientierung, welche der oktaëdrischen Fläche der Alkalihalogenkristalle etwa entspricht, kann nicht ohne ein besonderes Kraftfeld entstehen und wird beim freiwilligen Wachstum der betreffenden Kristalle nicht frei gebildet. Daraus folgt, dass jede Molekel eines Alkalihalogenides, welche an der Oberfläche des Adsorbenten haftet, bei der vorhergehenden Orientierung eine Arbeit leisten muss, welche gegen die üblichen Kräfte gerichtet ist, die bei dem Wachstum eines typischen würfelförmigen Kristalles zutage treten. Diese Arbeit ist desto grösser, je stabiler die Orientierung der typischen Kristallfläche erscheint. Wird nun angenommen, dass die Schmelztemperatur symbat mit der Stabilität der Kristallflächen sich ändert, so gilt dasselbe auch für den Arbeitsaufwand bei der Bildung einer molekularen Schicht mit einer anderen Orientierung, wie es bei der Adsorption der Fall ist. Man kann folglich erwarten, dass die Adsorbierbarkeit eines Salzes desto schwächer sein wird, je mehr die adsorbierbaren Molekeln bei der Adsorption Arbeit leisten müssen, d. h. je stabiler und daher je schwerer schmelzbar sich der betreffende Kristall erweist.

Diese Überlegung kann ebensogut auf eine dynamische Vorstellung über die Adsorption angewendet werden.

Es soll noch eine wichtige Schlussfolgerung erwähnt werden, welche aus unserem Zahlenmaterial gezogen werden kann. Es ist leicht zu ersehen, dass die Stelle des Lithiumions in der Reihe der Kationen für Jodide eine andere ist, als für Chloride und Bromide.

Chloride und Bromide: $Cs > Rb > K > Li > Na$

Jodide: $Rb, Li > K > Na.$

Dies entspricht völlig der obenerwähnten Ausnahmestellung der Lithiumsalze und einer mehr oder weniger starken Verschiebung des Lithiumions gegen die übrigen Alkaliionen in den oben angegebenen Figuren.

Bis zu der letzten Zeit konnte man noch in der Fachliteratur die Meinung treffen, dass eine Auswahladsorption eines der beiden salzbildenden Ionen möglich wäre, was eine Anreicherung der Lösung mit dem anderen Ion zur Folge haben würde. Dagegen zeigten unsere Ver-

suche sowie auch die Versuche anderer Autoren, dass, im Falle gewöhnlicher nicht allzu kleinen Konzentrationen[1]), die entgegengesetzt geladenen Ionen stets in äquivalenten Mengen adsorbiert werden, d. h. dass die Adsorption als eine molekulare Erscheinung verläuft. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Abweichung des Lithiumions von der richtigen Stelle in der regelmässigen Adsorptionsreihe nicht durch verschieden starke Adsorption der beiden Komponenten des Lithiumsalzes, sondern durch die Polarisation der beteiligten Ionen auf der Oberfläche des Adsorbenten bedingt wird. Auch nach K. Fajans kann man nämlich für Lithiumhalogenide, besonders für *LiJ*, eine starke Deformation der Anionen erwarten.

Die Erdalkalihalogenide zeigen eine analoge Erscheinung, wie es unsere Vorversuche, über welche später berichtet werden wird, bestätigen. Wahrscheinlich hat diese Überlegung überhaupt eine allgemeine Bedeutung und die Vorstellung über die Deformation der Ionen durch ihren gegenseitigen Einfluss und durch das Kraftfeld, welches an der Oberfläche des Adsorbenten herrscht, kann wohl wahrscheinlich die Anomalien der Adhäsionsreihen und die Verschiebungen innerhalb derselben verständlich machen.

Diese Möglichkeit erstreckt sich auch auf solche lyotrope Reihen, die in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit Adsorption bzw. Koagulation zu stehen scheinen. Ein umfangreiches hierher gehöriges Material bietet die Löslichkeit der Elektrolyte. Wir haben daher diese Eigenschaft eingehend untersucht und zwar nicht nur zum Vergleich mit den Adsorptionserscheinungen, sondern auch als ein Gegenstand besonderer Untersuchung.

III. Löslichkeit der Salze und die Spannungsreihe.

Bis jetzt bleiben die Eigentümlichkeiten und die Mannigfaltigkeit der Löslichkeitsverhältnisse der Elektrolyte ohne physikalische Deutung; dies erklärt sich leicht daraus, dass der Lösungsvorgang sehr kompliziert ist. Im Gleichgewicht hat man mit drei Phasen zu tun und ausser den zwei Hauptfaktoren, welche die Löslichkeit bestimmen, nämlich der Kristallgitterenergie und der Verwandtschaft der Ionen bzw. der Molekel zum Lösungsmittel, müssen viele andere in Betracht gezogen werden, z. B. Temperatureinfluss, Hydrolyse, Solvatierung, aussalzende Wirkung usw. Es besteht oft noch ein Umstand, welcher den richtigen Vergleich der Löslichkeitsverhältnisse erschwert und sogar prinzipiell

[1]) Vgl. darüber die Arbeiten von N. Schilow und L. Orlowa und A. Iwanitzkaja und Proskurnin, Ber. d. Wiss.-Chem. Forsch. Inst. Bd. I, 1925, Moskau [Russisch].

bedenklich macht; man wird nämlich öfters genötigt die Gleichgewichtszustände zwischen der Lösung einerseits und den festen Phasen von verschiedenem Wassergehalt anderseits miteinander zu vergleichen. Man könnte erwarten, dass durch diesen und andere störende Umstände die Regelmässigkeit der Löslichkeitsreihen vollständig verwischt sein würde. Es lassen sich jedoch gewisse Gesetzmässigkeiten innerhalb derselben beobachten und es scheint uns zulässig zu versuchen in groben Zügen ein systematisches Bild der Löslichkeiten von einfachsten anorganischen Salzen zu skizzieren, obgleich das Schema, wie oben gesagt, wesentlich nur qualitativen und präliminären Charakter haben kann.

Die unten angegebenen Zahlenwerte der Löslichkeiten sind meistens aus den Tabellen von Landolt-Börnstein 1923 entnommen. Sie sind von uns umgerechnet worden und in Molen des wasserfreien Salzes auf ein Mol Wasser angegeben. Alle Angaben beziehen sich auf 20° C. Sie sind in Tabellen nach bestimmten Kationen bei veränderlichen Anionen geordnet (siehe Tabellen 2 bis 17).

Die Tabellen zeigen uns einerseits deutlich, dass die Reihenfolge der Anionen sehr viel vom Kation abhängig ist, wobei sich öfters die Reihenfolge der sogenannten lyotropen Reihe der Anionen

$$J' > Br' > Cl' > NO_3' > CrO_4'' > SO_4'' > PO_4''', \; CO_3'' > F'$$

zum Teil wiederholt. Dieses entspricht der rein empirischen qualitativen Regel, dass die Jodide im grossen und ganzen leichter löslich sind als die Chloride, die letzten leichter löslich als die Sulfate usw. Andererseits ist aus den Tabellen leicht zu ersehen, dass die Löslichkeitsreihen im allgemeinen der „Spannungsreihe" der Anionen parallel verlaufen. Eben diese Reihenfolge nehmen wir nun als eine „normale" ebenso wie auch die Spannungsreihe der Metalle an. Diese Wahl ist eigentlich willkürlich, es ist aber keine andere möglich, weil es noch meistens an absoluten Angaben über die Eigenschaften der Ionen fehlt, wie z. B. über deren Struktur, Dimensionen, besonders aber die Ionisationspotentiale, welche ein richtiges Mass für die relative Elektronenaffinität der Atome darstellen würden. Die Wahl der Spannungsreihe als „normale" hat jedenfalls einen bestimmten Grund, weil die Elektrodenspannungen der Ionen zweifellos von denselben Hauptfaktoren wesentlich abhängig sind und daher über die Eigenschaften der Ionen eine allgemeine Vorstellung geben können.

Wenn man die „Spannungsreihe" der Anionen als eine „normale" Reihe feststellt, so sind die einzelnen eigentümlichen Abweichungen als Verschiebungen zu betrachten und können daher auf den Einfluss

Tabelle 2.

Cs^+

$F' > 3 \cdot 10^{-1}$
$Cl' 2{\cdot}06 \cdot 10^{-1}$
$SO_4'' 8{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
$J' 7{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
$NO_3' 2{\cdot}12 \cdot 10^{-2}$
$MnO_4' 1{\cdot}65 \cdot 10^{-2}$
$ClO_3' 5{\cdot}23 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3.

Rb^+

$F' \sim 3 \cdot 10^{-1}$
$CO_3'' \sim 2 \cdot 10^{-1}$
$J' 1{\cdot}3 \cdot 10^{-1}$
$Cl' 1{\cdot}3 \cdot 10^{-1}$
$Br' 1{\cdot}16 \cdot 10^{-1}$
$NO_3' 6{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$
$SO_4'' 3{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$
$JO_3' 1{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$
$ClO_4' 4{\cdot}69 \cdot 10^{-3}$
$MnO_4' 8{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.

K^+

$NO_2' 6{\cdot}46 \cdot 10^{-1}$
$CNS' 4{\cdot}03 \cdot 10^{-1}$
$OH' 3{\cdot}58 \cdot 10^{-1}$
$F' 2{\cdot}95 \cdot 10^{-1}$
$J' 1{\cdot}57 \cdot 10^{-1}$
$CO_3'' 1{\cdot}47 \cdot 10^{-1}$
$Br' 9{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
$Cl' 9{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$
$CrO_4'' 5{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
$NO_3' 5{\cdot}63 \cdot 10^{-2}$
$SO_4'' 1{\cdot}14 \cdot 10^{-2}$
$ClO_3' 1{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$
$BrO_3' 7{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$
$MnO_4' 7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$
$JO_3' 6{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$
$ClO_4' 2{\cdot}55\ 10^{-3}$

Tabelle 5.

Na^+

$OH' 4{\cdot}87 \cdot 10^{-1}$
$J' 2{\cdot}12 \cdot 10^{-1}$
$NO_2' 2{\cdot}12 \cdot 10^{-1}$
$NO_3' 1{\cdot}87 \cdot 10^{-1}$
$ClO_3' 1{\cdot}67 \cdot 10^{-1}$
$Br' 1{\cdot}58 \cdot 10^{-1}$
$Cl' 1{\cdot}10 \cdot 10^{-1}$
$CrO_4'' 8{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
$BrO_3' 4{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$
$CO_3'' 3{\cdot}63 \cdot 10^{-2}$
$SO_4'' 2{\cdot}43 \cdot 10^{-2}$
$F' 1{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$
$JO_3' 8{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.

Li^+

$Br' 3{\cdot}52 \cdot 10^{-1}$
$Cl' 3{\cdot}44 \cdot 10^{-1}$
$J' 2{\cdot}27 \cdot 10^{-1}$
$NO_3' 1{\cdot}95 \cdot 10^{-1}$
$CrO_4'' 1{\cdot}54 \cdot 10^{-1}$
$OH' 9{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$
$JO_3' 7{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$
$SO_4'' 5{\cdot}66 \cdot 10^{-2}$
$NO_2' 3{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$
$CO_3'' 3{\cdot}23 \cdot 10^{-3}$
$F' 1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7.

Ba^{++}

$J' 9{\cdot}21 \cdot 10^{-2}$
$Br' 6{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$
$NO_2' 5{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$
$Cl' 3{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$
$ClO_3' 1{\cdot}54 \cdot 10^{-2}$
$NO_3' 6{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$
$OH' 4{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$
$BrO_3' 2{\cdot}99 \cdot 10^{-4}$
$F' 1{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$
$JO_3' 8{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$
$CO_3'' 1{\cdot}73 \cdot 10^{-6}$
$CrO_4'' 2{\cdot}71 \cdot 10^{-7}$
$SO_4'' 1{\cdot}77 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.

Sr^{++}

ClO_3' 1·22 · 10^{-1}
J' 8·9 · 10^{-2}
Br' 7·3 · 10^{-2}
NO_2' 6·46 · 10^{-2}
Cl' 6·15 · 10^{-2}
NO_3' 6·06 · 10^{-2}
OH' 1·19 · 10^{-3}
F' 1·67 · 10^{-5} ←
SO_4'' 1·45 · 10^{-5}
CO_3'' 1·22 · 10^{-6}

Tabelle 9.

Ca^{++}

ClO_3' 1·54 · 10^{-1}
NO_3' 1·33 · 10^{-1}
→ J', Br', Cl' 1·26 · 10^{-1}
CrO_4'' 2·63 · 10^{-3}
OH' 3·9 · 10^{-4}
JO_3' 1·30 · 10^{-4}
SO_4'' 1·24 · 10^{-4}
F' 3·67 · 10^{-6} ←
CO_3'' 2·35 · 10^{-6}

Tabelle 10.

Mg^{++}

Br' 1·36 · 10^{-1}
ClO_3' 1·25 · 10^{-1}
Cl' 1·02 · 10^{-2}
→ J' 9·6 · 10^{-2}
CrO_4'' 9·44 · 10^{-2}
NO_3' 8·95 · 10^{-2}
SO_4'' 5·31 · 10^{-2}
JO_3' 4·02 · 10^{-3}
F' 2·2 · 10^{-5} ←
CO_3'' 2·08 · 10^{-5}
OH' 2·66 · 10^{-6}

Tabelle 11.

Zn^{++}

Cl' 4·87 · 10^{-1}
→ Br' 3·43 · 10^{-1}
→ J' 2·45 · 10^{-1}
ClO_3' 1·56 · 10^{-1}
NO_3' 1·09 · 10^{-1}
SO_4'' 5·66 · 10^{-2}
F' 3·42 · 10^{-3} ←
CO_3'' 8·8 · 10^{-8}

Tabelle 12.

Fe^{++}

→ Br', Cl' 9·7 · 10^{-2}
NO_3' 8·36 · 10^{-2}
SO_4'' 3·17 · 10^{-2}
CO_3'' 9 · 10^{-8}

Tabelle 13.

Co^{++}

ClO_3' 1·43 · 10^{-1}
J' 1·19 · 10^{-1}
NO_3' 8·9 · 10^{-2}
ClO_4' 7·37 · 10^{-2}
Cl' 6·08 · 10^{-2}
SO_4'' 4·01 · 10^{-2}
JO_3' 2·03 · 10^{-4}
S'' 5 · 10^{-7}

Tabelle 14.

Ni^{++}

Br', ClO_3' 1·08 · 10^{-1}
Cl' 8·9 · 10^{-2}
→ J' 8·52 · 10^{-2}
NO_3' 8·22 · 10^{-2}
ClO_4' 7·72 · 10^{-2}
SO_4'' 4·83 · 10^{-2}
JO_3' 2·57 · 10^{-2}
S'' 7·16 · 10^{-7}

Tabelle 15.

Pb^{++}

ClO_3' 6·42 · 10^{-2}
NO_3' 2·84 · 10^{-2}
→ CNS' 2·63 · 10^{-3}
→ Cl' 6·85 · 10^{-4}
→ Br' 4·1 · 10^{-4}
→ J' 2·34 · 10^{-5}
F' 4·7 · 10^{-5} ←
SO_4'' 2·5 · 10^{-6}
JO_3' 5·91 · 10^{-7}
CO_3'' 7·4 · 10^{-8}
→ CrO_4'' 1·12 · 10^{-8}
PO_4''' 3 · 10^{-9}

Tabelle 16.

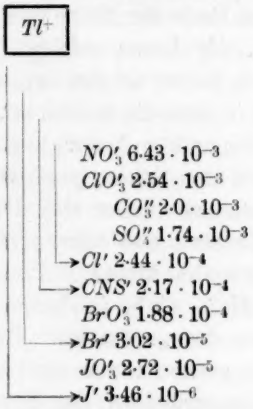
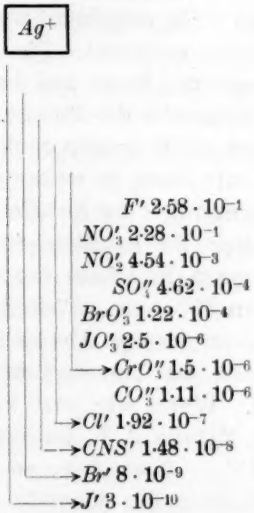


Tabelle 17.



zurückgeführt werden, welchen die verschiedenen Kationen auf die Eigenschaften von Molekeln mit ein und demselben Anion ausüben, oder umgekehrt. Diese Verschiebungen sind in den Tabellen mit Pfeilen angedeutet. Es ist leicht zu sehen, dass Salze mit voluminösen Kationen eine Verschiebung der Endglieder der normalen Anionenreihe in der Richtung von starker Löslichkeit erleiden (Pfeile nach oben bei unserer Darstellungsweise), wobei diese Verschiebung d. h. der gegenseitige Einfluss der Ionen desto grösser wird, je näher die Stelle des betreffenden Anions dem Ende der normalen Reihe steht (siehe z. B. die Verschiebung von BaF_2, NaF, K_2SO_4, K_2CO_3 und KF).

Das Umgekehrte wird bei kleinen Kationen beobachtet, wobei eine Verschiebung der Anfangsglieder der normalen Anionenreihe in der Richtung der schwachen Löslichkeit (Pfeile nach unten gerichtet) stattfindet; siehe z. B. MgJ_2, ZnJ_2 NiJ_2 $CdBr_2$ und CdJ_2 usw. Im letzten Falle scheint die Deformation der Anionen die Hauptrolle zu spielen[1]).

Der allgemeine Charakter der Löslichkeitsreihen wird indessen nicht allein durch die Dimensionen des Kations (seine Ladung ausschliessend) bestimmt, sondern offenbar auch durch seine Struktur, wie es durch eine Betrachtung des Löslichkeit von $Ag^·$- und $Hg^·$-Salzen bewiesen wird. Besonders stark werden die Anionen durch das

[1]) Siehe K. Fajans, loc. cit.

$Ag^{\cdot}$-Ion beeinflusst, so dass die normale Löslichkeitsreihe bei den Silbersalzen völlig umgekehrt wird, und am Ende der Reihe das schwerlösliche Jodid erscheint. Die $Ag^{\cdot}$- bzw. $Hg^{\cdot}$-Ionen gehören zu den schwach positiven Ionen und befinden sich daher an der rechten Seite der Spannungsreihe der Metalle. Wenn wir nun die Ionen betrachten, welche eine mehr ausgesprochene elektropositive Natur besitzen, so bemerken wir, dass, je weiter das Ion auf der linken (positiven) Seite der Spannungsreihe der Metalle steht, desto schwächer sich der gegenseitige Einfluss der salzbildenden Ionen äussert, und daher werden die Verschiebungen innerhalb der Löslichkeitsreihe kleiner. Dieses zeigt sich z. B. an $Pb^{\cdot\cdot}$- bzw. $Ni^{\cdot\cdot}$-Reihen. Für $Mg^{\cdot\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$-, $Li^{\cdot}$-Ionen werden überhaupt nur wenige Abweichungen von der „normalen" Reihe beobachtet und die Verschiebungen der einzelnen Ionen sind nur unbedeutend. Wenn wir jetzt zu den Anfangsgliedern der Spannungsreihe der Metalle d. h. zu den stärksten elektropositiven Ionen — $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$ — übergehen, so beobachten wir eine ausserordentlich hohe Löslichkeit der Fluoride und Karbonate, bei $Cs^{\cdot}$-Ion auch der Sulfate und Chloride. Es kommt diesmal vermutlich der ausgesprochene Einfluss des Anions auf das Kation zum Vorschein. Die Verschiebungen werden wiederum sehr bedeutend, haben jedoch eine entgegengesetzte Richtung.

Es ist dabei zu bemerken, dass nicht nur die Kationendeformation, sondern auch die Hydratation der Anionen, in obenerwähntem Falle, in derselben Richtung mitwirken soll. Es ist seiner Zeit noch von Werner festgestellt worden, dass nicht nur die Kationen, sondern auch die Anionen hydratisiert sein können. Diese „Wasserkomplexbildung" ist bei den Endgliedern der Anionenreihe besonders zu erwarten, und sie durch das voluminöse Kation verstärkt werden kann. Mit der Hydratation wächst aber auch die Löslichkeit. Als Beispiele seien die Reihen: NaF, KF, RbF, CsF, bzw. $Na_2CO_3 \rightarrow Cs_2CO_3$ genannt, wo die Löslichkeit und die Hydratation (vermutlich des Anions) in der zitierten Reihenfolge wachsen. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass die Verschiebung der Endglieder der Anionenreihe auch als Folge der erhöhten Hydratation von Anionen zu betrachten ist. Wir lassen im weiteren die Frage über den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Hydratation vorläufig ausser Betracht, weil dieses umfangreiche Gebiet nicht das eigentliche Thema unserer Arbeit bildet und in einer späteren Abhandlung von uns bearbeitet werden soll.

Die oben dargelegten theoretischen und empirischen Betrachtungen lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

1. Unser Schema der Löslichkeitsverhältnisse der Elektrolyten beruht auf den Spannungsreihen der Anionen und Kationen.

2. Die Spannungsreihen der Anionen wird für „normal" gehalten und es werden die Abweichungen von dieser Reihe notiert und vermutungsweise gedeutet.

3. Hierbei ergibt sich folgendes:

a) Die Kationen von stark positiven Metallen verschieben (vermutlich durch eigene Deformation und durch die Hydratation der Anionen) die Endglieder der normalen Anionenreihe in der Richtung der Löslichkeitssteigerung.

b) Die Kationen von mittlerer elektropositiver Natur liefern eine fast ungestörte „normale" Anionenreihe.

c) Die Kationen, welche sich in der Nähe von $H^{\cdot}$-Ion in der Spannungsreihe der Metalle befinden, verschieben die Anfangsglieder der normalen Anionenreihe in der Richtung von Löslichkeitsverminderung (vermutlich durch die Deformation der Anionen).

d) Für die schwach positiven Kationen ist diese Anionenverschiebung besonders stark ausgesprochen, so dass die ganze Löslichkeitsreihe umgekehrt erscheinen kann.

e) Für die Löslichkeitsbeeinflussungen sind nicht nur die Dimensionen bzw. die Struktur der beteiligten Ionen und die Zahl ihrer Ladungen von Wichtigkeit, sondern offenbar auch die gesamte Struktur der aktiven Molekel, welche durch die Stelle der molekelbildenden Ionen in der Spannungsreihe (bzw. im periodischen System) bestimmt wird.

Aus dem oben Gesagten folgt deutlich, dass die lyotropen Reihen von Fall zu Fall variieren; man hat sich mit einer „normalen" Reihe zu begnügen, wenn man den Elektrolyteneinfluss systematisch untersuchen will. Diese Tatsache erstreckt sich auch auf alle kolloidchemischen Vorgänge, wo die Elektrolytwirkung eine Rolle spielt, was schon früher mehrmals beobachtet wurde. Es ist bemerkenswert, dass auch die Elektrodenspannungsreihe derselben gesetzmässigen Variabilität unterliegt[1]).

Man kann daher mit Recht die eigentümlichen Adsorptions- bzw. Koagulationsreihen mit den Löslichkeitsreihen vergleichen und dabei, wie oben gesagt, analoge Überlegungen anwenden. Dadurch erhält auch die Anwendung der Spannungsreihe bei der Systematik der Adsorptions- bzw. Koagulationsreihen[2]) ihre physikalische Berechtigung.

IV. Zusammenfassung.

1. Bei der eingehenderen experimentellen Untersuchung der Adsorption der Alkalihalogenide durch aktivierte Kohle erwies sich eine

[1]) Vgl. die Versuche von Frl. Lepin in der oben zitierten Arbeit von N. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 425 (1922).

[2]) Loc. cit.

Abweichung von dem regelmässigen Gang der Zahlen für die Lithiumsalze. Diese Tatsache macht die Annahme einer Anionendeformation bei der Adsorption der Lithiumsalze möglich.

2. Es konnte ein umgekehrter Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Adsorbeirbarkeit der Alkalihalogenide konstatiert werden; es wurde ferner ein Versuch gemacht diesen Zusammenhang physikalisch zu deuten, wobei der Adsorptionsvorgang als Gegensatz zum Kristallisationsprozess betrachtet wurde.

3. Es wird eine qualitative Systematik der Löslichkeit von einfachen anorganischen Salzen skizziert. Dieselbe fusst auf den Spannungsreihen, als „normalen" Reihen. Jedes Kation liefert eine eigentümliche Anionen-Löslichkeitsreihe, welche mit der „normalen" Anionenreihe verglichen, gewisse Regelmässigkeiten bemerken lässt.

4. Es wurde dabei ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit der Salze einerseits und der Stelle von salzbildenden Ionen in der Spannungsreihe andererseits beobachtet und in einigen Fällen auf gegenseitigen Einfluss (Deformation) der beteiligten Ionen vermutungsweise zurückgeführt.

5. Auf Grund der experimentellen und theoretischen Ergebnisse wurde die Meinung geäussert, dass die Eigentümlichkeit der Adsorptions- bzw. Koagulationsreihen (analog den Löslichkeitsreihen) vom gegenseitigen Einfluss der beiden an der Salzbildung beteiligten Ionen, d. h. von der Struktur der Molekel (als ganze Gebilde adsorbiert) abhänge.

Die Arbeit wurde im Laboratorium für anorganische Chemie des Volkswirtschafts-Instituts zu Moskau ausgeführt und wird fortgesetzt.

Moskau, Wissensch.-Chem. Forschungsinstitut.
Juni 1926.

Thermische Dissoziation der Ammoniakate des Silbernitrats.

Von

Franz Jirsa und **Josef Diamant.**

(Eingegangen am 5. 7. 26.)

Einleitung.

1. Das Triammoniakat des Silbernitrats, $AgNO_3 . 3\,NH_3$ stellen wir durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf das Silbernitrat her [Rose[1]), Reychler[2])]. Nach Joannis und Croizier[3]) richtet sich die Dissoziation des Triammoniakates nach der A. Dupréschen Formel für die Dampftension

$$\log p = \frac{a}{T} - b \log T - c,$$

wo p die Ammoniaktension, T die absolute Temperatur, a, b, c Konstanten bedeuten. In der Literatur konnte ich keine Zahlenbelege darüber finden, bei welchen Temperaturen die Dissoziationstensionen gemessen wurden.

2. Das Diammoniakat entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Silbernitratlösungen. Mitscherlich[4]), Kane[5]), Marignac[6]), Reychler[7]) haben $AgNO_3 . 2\,NH_3$ aus wässeriger Lösung hergestellt. Kurilow[8]) bereitete aus einer alkoholischen Lösung, Hantzsch[9]) aus einer Benzonitrillösung ebenfalls $AgNO_3 . 2\,NH_3$. Reychler[10]) hat festgestellt, dass die Zunahme von $2\,NH_3$ für ein Äquivalent Silber in einer wässerigen Lösung keine oder fast unmerkliche Veränderung der Molardepression bzw. der Äquivalentleitungsfähigkeit verursacht. Er schliesst daraus,

[1]) Pogg. Ann. **20**, 153 (1830).
[2]) Ber. **16**, 990 (1883).
[3]) C. r. **118**, 1149.
[4]) Pogg. Ann. **9** (1827); Gilb. Ann. **85**, 413.
[5]) Ann. Chim. Phys. **62**, 282.
[6]) Ann. d. Mines **5**, XV., 25.
[7]) Ber. **28**, I., 555.
[8]) Bull. Acad. St. Petersbg. **17**, 149 (1903); C. B. **1903**, I., 97.
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 104 (1898).
[10]) Bull. Soc. Chim. **1895**, 387—392; Ber. **28**, I., 555.

dass das NH_3 mit dem gelösten Salze fest verbunden ist, ohne Vermehrung der Ionenzahl. Erst die Beifügung des dritten Mols Ammoniak, welches nicht gebunden wird, macht ihren Einfluss auf die Molekulardepression geltend und erhöht auch unbedeutend die Leitungsfähigkeit. Dieses dritte Mol ist daher in der Lösung als freies Ammoniak zugegen, und die Lösung riecht auch ammoniakalisch. Konovalow[1]) bemerkte, dass der Partialdruck des Ammoniaks gleich Null ist, wenn in der Lösung auf 1 Mol $AgNO_3$ 2 Mole NH_3 entfallen. Wenn die Lösung mehr Ammoniak enthält, gilt das Henrysche Gesetz. Die Beobachtung spricht auch für die Existenz der unbedeutend dissoziierten Verbindung $AgNO_3 2NH_3$. Berthelot und Délépine[2]) haben die Reaktionswärme der nachstehenden Reaktion gemessen:

$$\underset{\text{(1 Mol in 2 Liter)}}{AgNO_3 + 2NH_3} = \underset{\text{(1 Mol in 1 Liter)}}{AgNO_3 . 2NH_3} + \underset{\text{(1 Mol in 4 Liter)}}{13{\cdot}35 \text{ cal.}}$$

3. Das Monoammoniakat des Silbernitrats wurde bisher noch nicht hergestellt. Reychler[3]) behauptet zwar, dass man unter gewissen Bedingungen aus wässerigen bzw. alkoholischen Lösungen durch Einwirkung von Ammoniak $AgNO_3 . NH_3$ erhalten könne, welches sich aus der alkoholischen Lösung durch Äther in Form von glänzenden Nadeln ausscheiden lässt. Kurilow[4]) aber hat gezeigt, dass es sich bloss um eine feste Lösung $AgNO_3 + AgNO_3 . 2NH_3$ handelt.

Das Tri- und Diammoniakat existieren wirklich. Die Existenz des Monoammoniakats ist dagegen zweifelhaft und die folgende thermodynamische Studie über die Dissoziation der Ammoniakate des Silbernitrats betrifft darum nur nachstehende zwei Gleichungen:

1. $AgNO_3 3NH_3 \rightleftarrows AgNO_3 . 2NH_3 + NH_3$
2. $AgNO_3 . 2NH_3 \rightleftarrows AgNO_3 + 2NH_3$.

Experimenteller Teil.

I. Das Triammoniakat des Silbernitrats.

Die Bereitung des Ammoniakats.

Durch zahlreiche Versuche kam ich zur Überzeugung, dass die Bereitung von Triammoniakat aus Silbernitrat durch Einwirkung von trockenem Ammoniak unvorteilhaft ist. Die Reaktion ist stark exothermisch. Das Präparat schmilzt gewöhnlich, es tritt Reduktion des

[1]) Journ. a. Russ. Ph. Chem. G. 4, **30**, 367—371 (1898).
[2]) C. r. **129**, 326.
[3]) Ber. **28**, I., 1555.
[4]) Bull. Acad. St. Petersbg. **17**, 149 (1903); C. B. **1903**, I., 97.

Silbernitrats zu metallischem Silber durch Ammoniak ein, so dass es nur selten gelingt, fehlerlose Präparate zu gewinnen. Die Schmelze enthält Kristalle von Silbernitrat und erschwert den Kontakt von Ammoniak mit der festen Phase. Ich bereitete daher das Triammoniakat durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf das Diammoniakat des Silbernitrats. Wie die Resultate in der Tabelle 1 zeigen, lässt sich in einem offenen Gefässe ein Präparat von der stöchiometrischen Zusammensetzung, das ist mit 23·123% NH_3, nicht herstellen.

Bessere Resultate erzielte ich in einem geschlossenen Gefässe, bei gleichzeitiger Kühlung, wie die Zahlen in der Tabelle 2 zeigen.

Tabelle 1.

$t°$ C	% NH_3
18	16·54
— 10	20·00
— 18	21·00

Tabelle 2 (bei — 20° C).

Stunden	% NH_3
4	19·7
7	20·1
10	20·3
12	20·8
13	21·1
14	21·3

Reduktion durch Ammoniak zu metallischem Silber trat nicht ein und die ursprünglich kristallischen Präparate blieben nach der Reaktion lose wie Sand und schön weiss.

Die Messung der Dissoziationstensionen.

Im Hinblick darauf, dass sich das Triammoniakat nicht in einem offenen Gefässe bereiten lässt, konnte ich nicht beim Messen der Tensionen auf üblichem Wege vorgehen. Ich bereitete daher das Triammoniakat aus dem Diammoniakat direkt im tensimetrischen Gefässe. Das Ammoniakgas erhielt ich durch Kochen von wässerigem Ammoniak in einem Kolben mit angeschmolzenem Rückflusskühler und trocknete es in einer langen Röhre mit Natronkalk und festem Kali. Es wurde von unten in das tensimetrische Gefäss eingeführt, damit die ganze Schicht des Diammoniakats durchdringen konnte. Das tensimetrische Gefäss wurde mit einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther in einem im Thermostat sich befindendem Gefässe gekühlt. Durch einen schnellen Strom von NH_3 wurde zuerst die Luft aus dem ganzen Apparate, welcher an seinem Ende mit einem Quecksilberverschlusse versehen war, hinausgetrieben. Dann wurde das Gefäss mit dem Diammoniakate mit der oben erwähnten Mischung abgekühlt; das Diammoniakat absorbierte das Ammoniak und ging ins Triammoniakat

über. Nach Beendung der Reaktion habe ich den Apparat an einer Stelle abgeschmolzen und die Kühlmischung entfernt, wobei aus dem Präparate ein Teil von Ammoniak entwich. Nun habe ich das Gefäss mit dem Triammoniakate von neuem abgekühlt, wodurch das freigewordene Ammoniak wieder absorbiert und durch das entstandene Vakuum das Quecksilber in das Manometer eingesaugt wurde. Aus der Niveaudifferenz war ersichtlich, dass im Apparate wirklich Vakuum herrschte. Die Dissoziation des Triammoniakats ins NH_3 und $AgNO_3 . 2NH_3$ verlief reversibel und der Gleichgewichtszustand stellte sich schon binnen 5 Minuten ein.

Tabelle 3. Dissoziationstensionen des Triammoniakats.

Gemessen		Berechnet nach der Formel von Joannis und Croizier	
$t°$ C.	mm *Hg*	$t°$ C.	mm *Hg*
13·4	60·85	13·40	46·58
—	—	15·00	52·30
20·10	87·70	20·00	74·24
30·00	150·20	30·00	142·10
40·00	259·30	40·00	251·25
63·00	760·00	63·00	754·40
70·00	1001·10	70·00	999·77
80·00	1441·00	80·00	1439·10

Die Lösungswärmen.

Es wurde die Lösungswärme des Triammoniakats in 1 norm. Salpetersäure im Wasserkalorimeter auf üblichem Wege festgestellt. Das Triammoniakat erhielt ich durch Leitung von NH_3 über Diammoniakat in einem kleinen durch eine Kühlmischung gekühlten Glasgefässe, das sodann zugeschmolzen wurde. Die Säure wurde aus einer Bürette in das Kalorimeter eingelassen. Das Gefäss mit dem Triammoniakate wurde unmittelbar vor der Messung zertrümmert und das Triammoniakat schnell mittels eines Trichters in das Kalorimeter eingeschüttet. Da es nicht 100%ig war und ein Teil des Ammoniaks vor der Messung entwich, so wurde der Kalorimeterinhalt nachträglich analysiert. Durch Niederschlagung mit Salzsäure wurde das Silber im Filtrat des Ammoniaks nach Kjehdahl bestimmt, so dass die Menge von Triammoniakat neben Diammoniakat berechnet werden konnte.

Drei Versuche ergaben 17·69, 17·19, 17·28, im Mittel 17·38 cal./Mol. Diese Zahl ist nicht genau, da bei der Einschüttung des Triammoniakats in das Kalorimeter aus dem Präparate Ammoniak entwich. Die

Lösungswärme des freien Ammoniaks in der Salpetersäure ist gegenüber der Auflösungswärme des als Ammoniakat gebundenen Ammoniaks gross. Infolgedessen resultiert eine höhere Zahl als die, welche dem unzersetzten Triammoniakate entspricht. Da es nicht möglich ist, die Menge des abgespaltenen Ammoniaks festzustellen, lässt sich die Lösungswärme des Triammoniakats in der Salpetersäure auf die oben beschriebene Weise nicht genauer bestimmen.

II. Das Diammoniakat des Silbernitrats.

Die Bereitung des Diammoniakats.

Das $AgNO_3 . 2\,NH_3$ stellte ich durch Einwirkung von NH_3 auf eine $AgNO_3$-Lösung her. Wässeriges NH_3 liefert viel zu verdünnte Lösungen, die nur schwierig Kristalle geben. Ich benutzte daher konzentrierte Lösungen von Silbernitrat und leitete in diese das trockene NH_3 so lange ein, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder verschwand. Die Sättigung wurde in einer Waschflasche, die mit einem Glasstöpsel versehen war, durchgeführt. Die gesättigte Lösung wurde durch einen dampfgeheizten Trichter filtriert. Die reine Lösung wurde dann der Kristallisation überlassen. Das Diammoniakat fiel in schönen Nadeln aus, welche nach Entfernung der Mutterlauge auf einer porösen Platte in einen Vakuumexsikator gebracht wurden, wo sie einige Tage über P_2O_5 standen; von Zeit zu Zeit wurden sie zerrieben.

Tabelle 4.

Präparat $N = 0$	Gefunden			Berechnet für $AgNO_3 . 2\,NH_3$
	I	II	III	
% Ag	52·30	52·56	52·82	52·893
% NH_3	16·86	17·02	16·77	16·703
% NO_3	30·307	30·37	30·395	30·403
Summe	99·467	99·95	99·985	99·999

Analyse des $AgNO_3 . 2\,NH_3$. Zu dem erhaltenen Diammoniakat wurde zunächst das Silber als $AgCl$ bestimmt, sodann NH_3 nach Kjeldahl. Der Nitratstickstoff wurde aus dem Totalstickstoff nach Deward bestimmt (Tabelle 4).

Die Lösungswärme des Diammoniakats in 1 norm. HNO_3.

Die Messung der Lösungswärme des Diammoniakats führte ich in einem Wasserkalorimeter aus. Für alle Messungen wurde immer

200 cm³ 1 norm. HNO_3 angewendet. Der Wasserwert des Kalorimeters betrug für diesen Fall 236 g.

In drei Versuchsreihen wurde gefunden + 4031, 4322, 4048, im Mittel + 4133 cal./Mol.

Die Lösungswärme des $AgNO_3$ in 1 norm. HNO_3.

Zur Berechnung der Dissoziationswärme des Diammoniakats war es notwendig, auch die Lösungswärme des $AgNO_3$ in der Salpetersäure festzustellen. Es wurden je 200 cm³ 1 norm. HNO_3 benutzt.

Drei Versuche ergaben — 5182, — 5087, — 4741, im Mittel — 5003 cal./Mol.

Die Zahl 5003 entspricht den Werten, die in den Tabellen von Landolt-Börnstein enthalten sind, wo jedoch die Werte für verschiedene Mengen des Lösungsmittels (Wasser) bestimmt sind. So ist dort die Lösungswärme des $AgNO_3$ in 200 Mol Wasser mit — 5440 cal. und die Lösungswärme in 470 bis 940 Mol Wasser mit — 5700 cal. angeführt. Der Wert 5003 cal. entspricht der Lösungswärme des $AgNO_3$ in 11 Mol Wasser, die in 200 cm³ 1 norm. HNO_3 enthalten sind.

Die Lösungswärme des Diammoniakats in wässeriger Lösung von 1 norm. NH_3.

Es war weiter notwendig, die Lösungswärme des Diammoniakats in wässeriger Ammoniaklösung festzustellen. Es wurden 200 cm³ 1 norm. NH_3 benutzt und in drei Versuchen — 9205, — 9258, — 9238, im Mittel — 9233 cal./Mol gefunden.

Die Lösungswärme des Silbernitrats in wässeriger 1 norm. NH_3.

Diese Lösungswärme habe ich durch Auflösen von festem $AgNO_3$ im wässerigen 1 norm. NH_3 festgestellt. Dazu wurden 200 cm³ 1 norm. NH_3 benutzt. Drei Reihen ergaben 8528, 8371, 8206, im Mittel + 8368 cal./Mol.

Bei dem III. Präparate wurden statt 200 cm³ 1 norm. NH_3 300 cm³ 1 norm. NH_3 angewendet, so dass der Wasserwert von 360 auf 415 g gestiegen ist und auch die Erwärmung verschieden war.

Die Lösungswärme des Ammoniakgases in 1 norm. HNO_3.

Im weiteren war ich gezwungen, die Lösungswärme des Ammoniakgases in 1 norm. HNO_3 zu bestimmen, da sich alle in diesem Sinne durchgeführten Messungen auf NH_3 (Gas) + H_2O und NH_3 (Lösung) + HNO_3 beziehen. Diese Messung verursachte mir jedoch bedeutende Schwierigkeiten, so dass ich die ganze Apparatur dieser Aufgabe anpassen musste.

In einem Kolben entwickelte ich durch Kochen das NH_3, welches ich abkühlte und durch eine lange, mit Natronkalk und Kalilauge gefüllte Trockenröhre leitete. Das Ammoniak leitete ich in das Kalorimeter durch eine mit einem Dreiweghahn nach Babinet versehene T-Röhre ein. Am Anfange, bevor sich der Gang des Kalorimeters ausgeglichen hatte, liess ich das NH_3 in den Schornstein abgehen. Sobald der Gang des Kalorimeters gleichmässig geworden und die Vorperiode abgeschlossen war, leitete ich das NH_3 in das Kalorimeter ein und bestimmte die Hauptperiode. NH_3 leitete ich so lange ein, bis die Temperatursteigerung 2° C betrug; die Hauptperiode dauerte nicht länger als 1 Minute. Nach der Einführung des Ammoniaks in die Flüssigkeit im Kalorimeter verband ich auf einen Augenblick das Kalorimeter mit dem Schornstein, damit der infolge grosser Absorption in die Zuführungsröhre eingedrungene Teil der Flüssigkeit — 1 norm. HNO_3 — wieder in das Kalorimeter zurücksinken konnte. Nachher habe ich sofort wieder die Verbindung des Entwicklungskolbens mit dem Schornstein hergestellt. Nach der Beendung der kalorimetrischen Messung stellte ich die Menge des eingeleiteten Ammoniaks durch Titration der Flüssigkeit im kalorimetrischen Gefässe fest. Zu der kalorimetrischen Messung benutzte ich 50 cm³ 1 norm. HNO_3, zu welchen 150 cm³ Wasser zugegeben wurden. Es wurde in vier Versuchen gefunden 21962, 21888, 21932, 22180, im Mittel + 21990 cal./Mol.

Die Messung der Dissoziationstensionen des Diammoniakats.

Das Diammoniakat brachte ich in das tensimetrische Gefäss, welches ich auf einer Seite mittels Siegellack an das Manometer befestigte, auf der anderen Seite an eine Quecksilberpumpe anschloss. Nachdem sich ein Vakuum eingestellt hatte, habe ich das tensimetrische Gefäss von der Quecksilberpumpe abgeschmolzen. Darauf habe ich das tensimetrische Gefäss in ein Kochgefäss gebracht, in welchem nach Bedarf verschiedene Kochflüssigkeiten gewechselt wurden. Die gefundenen Tensionen entsprechen jedoch den Gleichgewichtsdrucken nicht.

Die Werte waren nicht nur bei verschiedenen, sondern auch bei demselben Präparate für eine und dieselbe Temperatur vollkommen verschieden. Beim Abkühlen stellte sich das Vakuum unregelmässig ein. Bei niedrigeren Temperaturen stellte es sich manchmal ein, andere Male nicht, bei höheren Temperaturen stellte es sich dann überhaupt nicht mehr ein, weil der Stoff geschmolzen war. Ein Präparat habe ich mit reinem Kieselsand vermischt und zunächst auf 120° C erwärmt. Das Vakuum stellte sich nach der Abkühlung ein. Weiteres

habe ich auf 152° C erwärmt und obzwar der Stoff sandig blieb, stellte sich das Vakuum nach der Abkühlung nicht mehr ein. Auch der Schmelzpunkt wechselte und bewegte sich bei reinem Diammoniakat im tensimetrischen Gefässe in den Grenzen zwischen 140° bis 160° C. An freier Luft schmilzt jedoch das Diammoniakat schon um 70° C herum. Es entstehen höchstwahrscheinlich bei dieser Dissoziation feste Lösungen, welche dann die Anomalien verursachen. Ich bereitete daher ein Gemisch von Diammoniakat mit Silbernitrat und erwärmte es in einem geschlossenen Tensimeter. Der Stoff schmolz schon bei 60° C und das Vakuum zeigte keine Veränderung. Ich wollte die Schmelzpunkte sowohl vom reinen Diammoniakat als auch von einem Gemisch mit Silbernitrat in einem bestimmten prozentualen Verhältnisse bestimmen, jedoch der Übergang aus der festen in die flüssige Phase war so ungenau, dass der Schmelzpunkt nicht festgestellt werden konnte. So begann zum Beispiel die Mischung von 95% $AgNO_3 . 2\,NH_3$ mit 5% $AgNO_3$ bei 106° C zu schmelzen und war bei 140° C noch nicht ganz geschmolzen. Ich entschloss mich daher für einen entgegengesetzten Vorgang und bestimmte die Gefrierpunkte des Diammoniakats und seiner Mischungen mit dem Silbernitrat. Den Stoff brachte ich in eine breite Eprouvette mit einem Thermometer und tauchte dieselbe in ein Paraffinbad ein. Das Bad erwärmte ich bis über den Schmelzpunkt des Gemisches und liess dann erkalten. Ich beobachtete das Sinken der Temperatur mit der Zeit und trug die gefundenen Werte in ein Diagramm ein. Ich hätte für jede Mischung eine Kurve finden sollen, die eine Verweilung aufweist. Am Anfang, solange die Mischung relativ viel Diammoniakat enthielt (von 90 bis 100%), war die Verweilung ziemlich sichtbar; mit sinkender Menge des Diammoniakats wurde sie jedoch immer unsichtbarer, so dass ich bei einer Mischung, die 60% $AgNO_3 . 2\,NH_3$ und 40% $AgNO_3$ enthielt, eine fast regelmässig verlaufende Kurve erhalten habe. Daraus geht hervor, dass sowohl die thermische Dissoziation des Diammoniakats wie auch die mit ihr zusammenhängenden Erscheinungen, das ist der Schmelzpunkt und der Gefrierpunkt, vollkommen unregelmässig verlaufen, so dass diese Dissoziation bei den thermochynamischen Berechnungen gar nicht in Betracht kommt.

Die Bereitung des Diammoniakats im ätherischen Medium.

Bei dieser Präparation bediente ich mich derselben Apparatur wie bei der Zubereitung des Diammoniakats aus wässeriger Lösung. Fein gepulvertes Silbernitrat brachte ich in das mit Äther gefüllte Gefäss.

Das Ammoniak trocknete ich in einer Röhre mit Natronkalk und Natronlauge, damit es vollkommen trocken sei, und liess es dann durch die Mischung von Silbernitrat und Äther durchströmen. Das Silbernitrat und Diammoniakat lösen sich in Äther nicht auf und bleiben schön weiss und kristallinisch. Während der Reaktion tritt bedeutende Erwärmung ein, welche jedoch durch die Verdampfung des Äthers kompensiert wird. Nach der Reaktion habe ich den Äther vom Präparate abgegossen, dieses auf eine poröse Wittsche Platte gebracht und unter Absaugung der Ätherdämpfe getrocknet. Die Zusammensetzung des Diammoniakats ist aus der Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5.

	Gefunden %. Präparat $N = 0$				Berechnet % für $AgNO_3 . 2\,NH_3$
	I	II	III	IV	
Ag	52·903	53·005	53·072	53·100	52·893
NH_3	16·620	16·300	16·283	15·650	16·703
NO_3	30·454	30·670	30·566	31·200	30·403
Summe	99·977	99·975	99·921	99·950	99·999

Das im ätherischen Medium zubereitete Diammoniakat zeigt durchwegs einen niedrigeren prozentischen Inhalt an NH_3 als der theoretischen Berechnung entspricht. Wahrscheinlich ist bei der Präparation der Kontakt zwischen NH_3 und $AgNO_3$ nicht so vollkommen wie bei dem im Wasser gelösten Silbernitrate. Infolgedessen entstehen an NH_3 ärmere Präparate.

Die Zubereitung des Diammoniakats im alkoholischen Medium.

Trockenes NH_3 leitete ich durch eine Suspension von feinpulverigem $AgNO_3$ in absolutem Äthylalkohol. Der Stoff blieb weiss. Nach Trocknen habe ich das Präparat abermals analysiert (Tabelle 6).

Tabelle 6.

	Gefunden %. Präparat $N = 0$.			Berechnet % für $AgNO_3 . 2NH_3$
	I	II	III	
Ag	52·911	52·635	52·858	52·893
NH_3	16·620	16·900	16·670	16·703
NO_3	30·445	30·427	30·377	30·403
Summe	99·976	99·962	99·905	99·999

Die Zubereitung des Diammoniakats im Benzolmedium.

Weiter bereitete ich das Diammoniakat derart, dass ich NH_3 durch eine Suspension von $AgNO_3$ in reinem Benzol durchströmen liess. Diese Präparation gelang jedoch nicht, da anstatt eines weissen kristallinischen Stoffes ein brauner erdiger Stoff entstand, wahrscheinlich infolge einer Reduktion des Silbernitrats durch die im Benzol enthaltenen organischen Unreinigkeiten, trotzdem dieses einigemal überdestilliert und umkristallisiert wurde.

Theoretischer Teil.

Die Thermodynamik der studierten Dissoziation.

In der Tabelle 7 ist die Vergleichung der von mir gemessenen Tensionen mit den nach der empirischen Formel von Joannis und Croizier

$$\log p = \frac{5864 \cdot 6826}{T} - 26{\cdot}1384 \log T - 85{\cdot}3665$$

berechneten Tensionen durchgeführt.

Tabelle 7.

Gemessene Tensionen			Aus ihnen berechnet p nach van 't Hoff für $Q = 9551{\cdot}1$ cal.	Differenz zwisch. gemessenen und berechneten Tensionen	Tensionen nach der Formel von Joannis und Croizier berechnet			Aus ihnen berechnet p nach van 't Hoff für $Q = 10353$ cal.	Differenz zwisch. dem gemessenen u. berechneten p
$t°$ C	p mm	p Atm.	p mm	mm	$t°$	p mm	p Atm.	p mm	mm
13·4	60·85	0·080	60·85	—	13·4	46·58	0·061	46·58	—
—	—	—	—	—	15·0	52·30	0·068	—	—
20·1	87·70	0·115	89·415	1·715	20·0	74·24	0·097	69·99	— 4·25
30·0	150·20	0·197	152·523	2·323	30·0	142·10	0·186	126·12	— 15·98
40·0	259·30	0·341	252·769	—6·531	40·0	251·25	0·330	219·22	—32·03
63·0	760·0	1·000	757·01	—2·59	63·0	754·40	0·990	683·34	—71·06
70·0	1001·10	1·317	995·30	—5·80	70·0	999·77	1·314	939·29	—60·48
80·0	1441·00	1·890	1442·40	1·40	80·0	1439·1	1·893	1439·9	0·80

Das aus NH_3, $AgNO_3 . 2NH_3$, $AgNO_3 . 3NH_3$ bestehende System hat eine Freiheit und es ist daher der Partialdruck sein Charakteristikon für diese oder jene Temperatur. Aus den von mir gemessenen Tensionen lässt sich die Dissoziationstemperatur des Triammoniakats in Diammoniakat mit Hilfe der van 't Hoffschen Formel berechnen:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = -\frac{Q}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

In der angeführten Formel ist implizite enthalten auch die Beziehung $pv = RT$, welche allerdings nur für ein Normalvolumen des Gases gilt. Die Dissoziationsgleichung schreiben wir mit Rücksicht darauf in der Form:

$$AgNO_3 . 3\,NH_3 \rightleftarrows AgNO_3 . 2\,NH_3 + NH_3 .$$

Wenn wir in die Formel die gemessenen Drucke einsetzen, können wir Q, das ist die Dissoziationswärme des Triammoniakats im Diammoniakat, berechnen:

1. Aus den Tensionen von Joannis und Croizier:

$$p_1 = 46{\cdot}58 \text{ mm} \qquad T_1 = 268{\cdot}4$$
$$p_2 = 1439{\cdot}10 \text{ „} \qquad T_2 = 353{\cdot}0$$

folgt $$\boldsymbol{Q = 10353 \text{ cal.}}$$

oder $$AgNO_3 . 3\,NH_3 \rightarrow AgNO_3 . 2\,NH_3 + NH_3 - 10353 \text{ cal.}$$

2. Wenn wir die Dissoziationswärme des Triammoniakats aus meinen Tensionen berechnen:

$$p_1 = 60{\cdot}85 \text{ mm} \qquad T_1 = 286{\cdot}4$$
$$p_1 = 1441{\cdot}00 \text{ „} \qquad T_2 = 353{\cdot}0$$

so wird $$\boldsymbol{Q = 9551{\cdot}1 \text{ cal.}}$$

Wenn wir in die van 't Hoffsche Formel die berechneten Werte für Q und die gemessenen p bei 13·4° C einsetzen, so können wir die p für die übrigen Temperaturen berechnen. Aus der Tabelle 7 ist ersichtlich, dass meine Werte der van 't Hoffschen Formel genauer folgen als die Werte von Joannis, wo die Differenzen zwischen der gemessenen und der aus der van 't Hoffschen Formel berechneten Tension bis 71 mm betragen! Dagegen beträgt die Differenz bei meinen Messungen höchstens 6·54 mm, was eine befriedigende Übereinstimmung ist. Die Stabilität des Triammoniakats wird durch die Temperatur T charakterisiert, bei welcher der Dissoziationsdruck einer Atmosphäre gleich ist. In der Nernstschen abgekürzten Formel

$$\log p = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}3$$

wird für jene Temperatur die linke Seite der Gleichung gleich Null ($\log 1 = 0$) oder

$$\frac{-Q}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75 \log T - 3{\cdot}3 = 0 .$$

Nach der Regel von Le Chatelier, Matignon, Forcrand, die an die empirische Regel von Trouton erinnert, ist der Quotient aus der Dissoziationswärme und der Temperatur T:

$$\frac{Q}{T} = \text{const.} \approx 32.$$

Wenn wir Rücksicht darauf nehmen, dass sich $\log T$ in einem engen Temperaturgebiete nur unbedeutend mit der Temperatur ändert, so sehen wir, dass die obige Regel eine Konsequenz der Nernstschen Formel darstellt. Die Le Chateliersche Regel versagt allerdings, wenn wir uns von der gewöhnlichen Temperatur zu viel entfernen. In meinem Falle können wir z. B. das Q aus der gemessenen Temperatur $T = 336$, wo $p = 1$ Atm. ist, berechnen:

$$\frac{Q}{T} = 4{\cdot}571\,(1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}3),$$

woraus $$Q = 11858 \text{ cal.}$$

Aus der van 't Hoffschen Gleichung, die sich, wie die Tabelle 7 zeigt, sehr gut bewährt hat, haben wir berechnet $Q = 9551{\cdot}1$ cal. Die abgekürzte Nernstsche Formel versagt also in unserem Falle. Die Berechnung nach der exakten Nernstschen Formel

$$\log p = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + \frac{\varepsilon}{4{\cdot}571}\,T + 6{\cdot}181$$

(wenn p in Millimeter Quecksilber ausgedrückt ist) lässt sich nicht durchführen, weil sich eine genaue Messung der spezifischen Wärme des Triammoniakats mit Rücksicht auf seine Unbeständigkeit nicht realisieren lässt. In den Ausdruck

$$\varepsilon = \frac{vcp_1 + \sum nc_1 - \sum \nu\, 3{\cdot}5}{2\,T_1}$$

lassen sich also genaue Experimentalwerte nicht einsetzen. Das Einsetzen von spezifischen Wärmen, die nach dem Koppschen Gesetz berechnet wurden, ist in Anbetracht der Sensibilität der Nernstschen Gleichung dem Werte ε gegenüber unrichtig[1]). Die Dissoziationswärme des Triammoniakats, die aus der van 't Hoffschen Gleichung berechnet wurde, können wir mit der Wärme, die aus Lösungswärmen berechnet wurde, vergleichen:

$$[AgNO_3 . 3\,NH_3] + 3\,HNO_3\,\text{aq} = AgNO_3\,\text{aq} + 3\,NH_4NO_3\,\text{aq} + 17382 \text{ cal.}$$
$$[AgNO_3 . 2\,NH_3] + 2\,HNO_3\,\text{aq} = AgNO_3\,\text{aq} + 2\,NH_4NO_3\,\text{aq} + 4133 \text{ cal.}$$
$$(NH_3) + HNO_3\,\text{aq} = NH_4NO_3\,\text{aq} + 21990 \text{ cal.}$$
$$AgNO_3 . 3\,NH_3 \rightarrow AgNO_3 . 2\,NH_3 + NH_3 - 8741 \text{ cal.}$$

[1]) Siehe die kritische Studie über das Nernstsche Theorem, Bakhuyzen, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 39 (1924).

Die Differenz zwischen der aus der van 't Hoffschen Gleichung berechneten Dissoziationswärme und der Wärme, die aus den kalorimetrischen Messungen berechnet wurde, beträgt 810 cal. Diese Differenz ist zwar ziemlich bedeutend, aber in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Lösungswärme des Triammoniakats in der Salpetersäure liegt sie noch in den Grenzen der Versuchsfehler. Den Wert 17382 cal. halte ich für zu hoch, so dass der Wert für die Dissoziationswärme zu niedrig ausfällt, im Einklange damit, dass es nicht gelang, die kalorimetrische Bestimmung so durchzuführen, ohne dass gleichzeitig das freigewordene NH_3 einen thermischen Effekt verursacht und den gefundenen Wert erhöht. Da es nicht möglich war, die Dissoziationstensionen des Diammoniakats zu bestimmen, konnte ich das thermodynamische Studium des Gleichgewichts

$$AgNO_3 \,.\, 2\,NH_3 \rightleftarrows AgNO_3 + 2\,NH_3$$

nicht durchführen. Einzig nur aus den kalorimetrischen Messungen liess sich die Dissoziationswärme des Diammoniakats in Silbernitrat berechnen.

1. Die Berechnung aus Lösungswärmen in HNO_3.

$$[AgNO_3 \,.\, 2\,NH_3] + 2\,HNO_3\ \text{aq} = AgNO_3\ \text{aq} + 2\,NH_4NO_3\ \text{aq} + 4133\ \text{cal.}$$
$$[AgNO_3] + HNO_3\ \text{aq} = AgNO_3\ \text{aq} + HNO_3\ \text{aq} - 5003\ \text{cal.}$$
$$(NH_3) + HNO_3\ \text{aq} = NH_4NO_3\ \text{aq} + 21990\ \text{cal.}$$
$$\tfrac{1}{2}\,AgNO_3\,2\,NH_3 = \tfrac{1}{2}\,AgNO_3 + NH_3 - 17422\ \text{cal.}$$

2. Die Berechnung aus Lösungswärmen in wässerigen NH_3.

$$[AgNO_3 \,.\, 2\,NH_3] + NH_3\ \text{aq} = AgNO_3 \,.\, 2\,NH_3\ \text{aq} + NH_3\ \text{aq} - 9233\ \text{cal.}$$
$$[AgNO_3] + 2\,NH_3\ \text{aq} = AgNO_3 \,.\, 2\,NH_3\ \text{aq} + 8368\ \text{cal.}$$
$$(NH_3) + \text{aq} = NH_3\ \text{aq} + 8435\ \text{cal.}\ [\text{nach Thomsen}^1)]$$
$$\tfrac{1}{2}\,AgNO_3 \,.\, 2\,NH_3 = \tfrac{1}{2}\,AgNO_3 + NH_3 - 17235\ \text{cal.}$$

Die Differenz zwischen den beiden berechneten Wärmen beträgt also 187 cal., was ein zufriedenstellendes Resultat ist.

Zur Frage der Existenz des Monoammoniakats $AgNO_3 \,.\, NH_3$.

Theoretisch sind zwei Stufen der Dissoziation des Diammoniakats möglich; erstens in Monoammoniakat, zweitens in Silbernitrat. Die Frage, ob die Monoverbindung existiert oder nicht, hat schon Kurilow (loc. cit.) im negativen Sinne entschieden. Ich bemühte mich,

[1]) Denselben Wert erhielten Wrewsky und Sawaritzky, Zeitschr. f. physik. Chemie **112** (1924).

einen Beweis von der Existenz durch die Feststellung der koexistierenden Phasen beizubringen und arbeitete nach der durch Andreae angegebenen Methode. Der angewendete Apparat bestand aus zwei durch eine Röhre miteinander verbundene Glaskolben. Ein Kolben war mit trockenem Diammoniakat, der andere mit Silbernitrat beschickt. Der Apparat wurde evakuiert, zugeschmolzen und in einen auf 100° bis 150° C erhitzten Thermostat gebracht. Nach einem einige Stunden dauernden Erhitzen wurden die Kolben abgeschnitten und der Inhalt analysiert. In keinem Falle von den zahlreich wiederholten Versuchen enthielt der Kolben mit $AgNO_3$ Ammoniak. Ich schliesse daraus, dass nur das Diammoniakat und das Silbernitrat koexistieren können, und dass das Monoammoniakat nicht existiert.

Zusammenfassung.

1. Das Triammoniakat des Silbernitrats dissoziiert reversibel, ohne dass sich feste Lösungen bilden. Es wurden die Tensionen des Triammoniakats mit der manometrischen Methode gemessen und die Dissoziationswärme des Tri in Di nach der van 't Hoffschen Gleichung berechnet. Die aus der Lösungswärme der Triverbindung berechnete Wärme stimmt in den Grenzen der Experimentalfehler mit der aus den Tensionen berechneten Wärme überein. Die durch unsere Messungen gefundenen Tensionen befolgen die van 't Hoffsche Gleichung genauer, als die durch die Joannis und Croizier sche Gleichung angegebenen Tensionen.

2. Die Dissoziationstensionen des Diammoniakats gelang es nicht zu messen, da die Dissoziation nicht reversibel verläuft und sich feste Lösungen bilden. Die Dissoziationswärmen der Diverbindung in Silbernitrat, die aus zwei verschiedenen Lösungswärmen berechnet wurden, stimmen untereinander zufriedenstellend überein.

3. Die Dissoziation des Diammoniakats verläuft einstufig zum Silbernitrat; das Monoammoniakat existiert nicht.

Prag, Privatlaboratorium für physikalische Chemie.
Mikulandska 3.

Einige Bemerkungen
anlässlich der Abhandlung der Herren Jaeger und v. Steinwehr
Über die Verbrennungswärme der Benzoesäure.

Von

P. E. Verkade.

(Eingegangen am 17. 7. 26.)

Nachdem wir die Bedenken, welche von den Herren Jaeger und v. Steinwehr[1]) geäussert wurden gegen die im Jahre 1922 in Lyon von der „Union internationale de la chimie pure et appliquée" bezüglich einer thermochemischen Normalsubstanz gefassten Beschlüsse, widerlegt hatten[2]), sind von den genannten Autoren von neuem einige Bemerkungen über diesen selben Gegenstand veröffentlicht worden[3]). Man erlaube uns auch noch auf diese letzte Mitteilung einzugehen.

I. Das Hauptbedenken von Jaeger und v. Steinwehr gegen die obenerwähnten Beschlüsse bleibt noch immer, dass die jetzt vorläufig für die thermochemische Normalsubstanz (Benzoesäure) angenommene Verbrennungswärme (6324 $cal._{15°}$ pro Gramm in Luft gewogen) identisch ist mit dem im Jahre 1914 von Dickinson für diese Konstante gefundenen Wert, d. h. selbstverständlich, dass der Arbeit dieses Forschers eine grössere Bedeutung beigelegt wurde als der von Fischer und Wrede, oder von Wrede allein[4]), welche sich auf eine von Jaeger und v. Steinwehr ausgeführte elektrische Eichung eines kalorimetrischen Systems gründen.

Wir haben in unserer vorigen Mitteilung in Kürze die wichtigsten Gründe hergezählt, welche zu dieser Handlungsweise zwangen. Von verschiedenen Seiten und auf verschiedene Weisen war schon vor der obenerwähnten Konferenz der „Union internationale" sehr wahrscheinlich gemacht, dass Dickinsons Ergebnisse der Wahrheit bedeutend näher kommen als die von Fischer und Wrede; nach 1922 von mehreren Seiten angestellte Untersuchungen haben die schon hohe

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 59 (1924).
[2]) Verkade und Coops, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 123 (1925).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 214 (1926).
[4]) Literatur in der soeben zitierten Abhandlung von Verkade und Coops.

Meinung von der Zuverlässigkeit von Dickinsons Arbeit noch sehr verstärkt. Einem jeden, der die umfangreiche Literatur auf diesem Gebiete vorurteilsfrei und kritisch studiert, wird die Richtigkeit des soeben Gesagten sofort einleuchten. Jetzt hier noch einmal eine Übersicht dieser Literatur zu geben, scheint uns überflüssig. Nur auf eine kürzlich veröffentlichte Abhandlung von Swientoslawski[1]) — worauf wir sogleich noch zurückkommen — wollen wir hier die Aufmerksamkeit lenken; auch hier wird die Superiorität von Dickinsons Arbeit über die von Fischer und Wrede-Jaeger und v. Steinwehr noch einmal klar beleuchtet und hervorgehoben.

II. Berechnung eines sogenannten „wahrscheinlichsten" Wertes für die Verbrennungswärme der Benzoesäure, indem man den Ergebnissen von Dickinson und von Fischer und Wrede je ein bestimmtes Gewicht beilegt, wäre natürlich möglich gewesen, würde jedoch selbstverständlich ein in hohem Masse subjektives Element in sich schliessen. Besser schien denn auch der „Commission pour l'établissement d'un étalon thermochimique" (welche sich in Lyon mit diesem Problem zu beschäftigen hatte) folgender Gedankengang: da einerseits die von Dickinson gefundenen Verhältnisse der Verbrennungswärmen von Rohrzucker, Benzoesäure und Naphthalin von mehreren Seiten vollkommen bestätigt wurden und andererseits zwischen der erst von Dickinson und später von Swientoslawski[2]) gefundenen absoluten Verbrennungswärme von Naphthalin eine vollkommene Übereinstimmung besteht, ist die Annahme nicht allzu gewagt, dass auch die von dem erstgenannten Forscher gefundene absolute Verbrennungswärme der Benzoesäure dem wirklichen Wert sehr nahe kommen würde. Auf Grund dieser durch die Tatsachen durchaus gerechtfertigte Annahme wurde denn auch die von Dickinson gefundene Verbrennungswärme von Benzoesäure vorläufig als Normalwert genehmigt.

Der Vorwurf von Jaeger und v. Steinwehr (S. 216) „dass es misslich ist, aus relativen Werten für die Verbrennungswärme verschiedener Substanzen einen Rückschluss auf die absolute Verbrennungswärme der Benzoesäure zu ziehen" trifft nicht zu. Denn einerseits wurde hier — wie schon oben und auch schon in unserer vorigen Abhandlung ausdrücklich bemerkt wurde — nicht nur die Übereinstimmung der Verhältniszahlen, sondern auch die Übereinstimmung zwischen den von Dickinson und von Swientoslawski gefundenen

[1]) Journ. Chim. Phys. **22**, 583 (1925).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2595 (1917).

absoluten Verbrennungswärmen von Naphthalin als Grund angeführt, andererseits handelte es sich hier, wie in den im Jahre 1922 gefassten Beschlüssen ausdrücklich ausgesprochen wurde[1]), nur um die Genehmigung einer vorläufigen Normal-Verbrennungswärme und nicht um die endgültige Festlegung der absoluten Verbrennungswärme von Benzoesäure.

III. Zuerst von Swientoslawski und Frl. Starczewska[2]), vor kurzem wieder von Swientoslawski allein[3]), ist dargetan, 1. dass bei der elektrischen Eichung des später von Fischer und Wrede benutzten kalorimetrischen Systems durch Jaeger und v. Steinwehr sich ein systematischer Fehler eingeschlichen haben muss, infolgedessen die Wärmekapazität etwa 3 Promille zu hoch gefunden wurde, 2. dass die von Fischer und Wrede verwendete Benzoesäure eine Verunreinigung enthalten haben muss, infolgedessen die Verbrennungswärme dieser Substanz im Vergleich zu der von Rohrzucker und Naphthalin etwa 2 Promille zu niedrig gefunden wurde. Die jetzige Abhandlung der Herren Jaeger und v. Steinwehr wendet sich insbesondere gegen diese Tatsachen und ihr Angriff sollte also vielmehr gegen Herrn Swientoslawski als gegen uns gerichtet sein. Auf diesem Forscher und nicht auf uns ruht die Pflicht der etwaigen näheren Verteidigung dieser Einsicht. Inzwischen erklären wir gern mit der klaren Beweisführung des genannten Forschers völlig einverstanden zu sein.

IV. Die Angaben betreffs der Vorgeschichte der von Fischer und Wrede benutzten Benzoesäure sind sehr unvollständig; es wird nur mitgeteilt, dass sie aus Harn dargestellt, mehrere Male in vacuo destilliert und wochenlang über Phosphorpentoxyd getrocknet war[4]). Ob die Reinigung dieser Benzoesäure so lange fortgesetzt worden ist bis eine reproduzierbare konstante Verbrennungswärme erreicht war, ist unbekannt, muss aber angezweifelt werden.

Diese wenigen Angaben bieten nun gar keine genügende Garantie für die Reinheit der benutzten Substanz! Einerseits ist Harn kein bequemes Ausgangsmaterial für die Darstellung eines ganz reinen Benzoesäurepräparats; bekanntlich ist es schwierig, eine völlig stickstofffreie Substanz zu erhalten. Roth[5]) untersuchte eine Benzoesäure ex urina, welche trotz mehrfachen Umkristallisierens und Destillierens gelblich

[1]) Vgl. Verkade, Chem. Weekblad, **19**, 389 (1922).
[2]) Bull. Soc. Chim. (4) **31**, 663 (1922).
[3]) Journ. Chim. Phys. **22**, 583 (1925).
[4]) Siehe Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1908, S. 129.
[5]) Lieb. Ann. **407**, 120 (1914).

gefärbt blieb, einen schwachen Geruch, ähnlich wie Benzaldehyd, hatte, unscharf schmolz und eine 2·3 Promille zu grosse Verbrennungswärme besass. Andererseits ist aus Untersuchungen von Weaver[1]) bekannt, dass Benzoesäure sich bei langdauernder Erhitzung auf höherer Temperatur (z. B. über 130°) langsam unter Bildung einer braunen, harzartigen Masse zersetzt; diese Beobachtung können wir aus eigener Erfahrung durchaus bestätigen.

Das Vorhandensein einer Verunreinigung in der verwendeten Benzoesäure scheint ausser Fischer und Wrede auch anderen Forschern bisweilen einen Streich gespielt zu haben. So fand z. B. Swientoslawski[2]) 1914 für die Verbrennungswärme von Benzoesäure den abnorm niedrigen Wert von 6313 $cal._{15°}$ pro Gramm (Luft); später[3]) hat dieser Forscher selbst zugegeben, dass in der damals verwendeten durch Kristallisation aus Wasser gereinigten Säure noch eine Verunreinigung vorhanden gewesen sein muss.

Es hat sich vor kurzem durch Untersuchungen von Ernst Cohen und van Dobbenburgh[4]), später von Ernst Cohen, Verkade, Saburo Miyake, Coops und van der Hoeve[5]) gezeigt, dass bei Kristallisation von Salicylsäure aus Wasser in diese Säure kleine Mengen des Lösungsmittels eingeschlossen werden, welche weder durch lange andauerndes Trocknen in vacuo über Phosphorpentoxyd, noch durch sechsstündiges Erhitzen der (eventuell sorgfältig zerriebenen) Kristalle auf 100 bis 105° daraus völlig entfernt werden können. Aus Wasser kristallisierte Salicylsäurepräparate wiesen deshalb immer eine zu niedrige Verbrennungswärme auf. Reproduzierbare, konstante Werte für die Verbrennungswärme konnten nur dann erzielt werden, wenn die Salicylsäure schliesslich aus Äther, bzw. aus Chloroform oder Benzol[6]) kristallisiert wurde.

Jaeger und v. Steinwehr lehnen nun die Möglichkeit, dass Fischer und Wrede für ihre Messungen eine nicht ganz reine Benzoesäure verwendet hätten, mit der Bemerkung ab, dass „Emil Fischer ein so sorgfältiger, den Durchschnitt überragender Chemiker (war), dass man ihm wirklich zutrauen darf, die von ihm benutzten Substanzen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1309 (1915).

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 935, 1284, 1293, 1302 (1914); Roczniki Chem. **1**, 79 (1921); vgl. Verkade, Rec. Trav. Chim. **42**, 105 (1923).

[3]) Swientoslawski und Frl. Starczewska, loc. cit., S. 656 und 662.

[4]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **34**, 518 (1925); Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 37 (1925).

[5]) Versl. Kon. Akad v. Wet. Amsterdam **35**, 48 (1926).

[6]) Vgl. Verkade und Coops, Journ. Chem. Soc. **127**, 1437 (1926).

in einwandfreier Weise gereinigt und behandelt zu haben." Das soeben betreffs der Reinigung der Salicylsäure Mitgeteilte zeigt jedoch, dass auch in scheinbar sehr einfachen Fällen noch unerwartete Schwierigkeiten — hier gar von grundsätzlicher Art! — auftreten können, welchen man dann bisweilen nur durch einen Zufall auf die Spur kommt; das Vorhandensein von nur Spuren Wasser in einigen ihrer Salicylsäurepräparate würde Cohen und van Dobbenburgh[1]) nicht so leicht klar geworden sein, wenn nicht zufälligerweise gefunden worden wäre, dass Spuren Wasser die Löslichkeit von Salicylsäure in Benzol sehr stark beeinflussen.

Bei Benzoesäure ist dieses Phänomen von uns jedoch niemals beobachtet worden; aus Wasser kristallisierte Säure gab in unseren Händen immer die gleiche Verbrennungswärme, welche auch bei Sublimation unverändert blieb. Dennoch ist es nicht völlig unmöglich, dass in dieser Richtung die Erklärung der von Swientoslawski (abgesehen von anderen früheren Forschern) gefundenen niedrigen Verbrennungswärme für Benzoesäure gesucht werden muss. Wie schon oben angegeben, ist bei Fischer und Wrede von einer Kristallisation der von ihnen benutzten Substanz gar nicht die Rede; doch würde es allerdings begreiflich sein, wenn die öfters in vacuo destillierte (und dadurch etwas anhydridhaltige?) Säure aus Wasser umkristallisiert worden war.

Eine nähere Untersuchung der Benzoesäure in dieser Beziehung wäre vielleicht noch nützlich.

V. In bezug auf das Trocknen der Benzoesäure machen Jaeger und v. Steinwehr folgende Bemerkung: „Aber nicht nur der Grad der Reinheit spielt für die Verbrennungswärme eine Rolle, sondern auch der Grad der Trockenheit. Fischer und Wrede geben an, dass sie die Benzoesäure wochenlang über Phosphorpentoxyd getrocknet haben, bei Dickinson finden sich keine Angaben über die Art der Trocknung. Herr Verkade hat uns auf Befragen mitgeteilt, dass er nur einige Tage über Phosphorsäure getrocknet hat."

Aus dieser Bemerkung könnte man leicht schliessen — Herr Jaeger hatte die Güte, uns mitzuteilen, dass dies nicht beabsichtigt worden ist —, dass die von uns verwendete Bensoesäure nicht lange genug getrocknet gewesen ist. Daher wollen wir hier noch mitteilen, dass auch Präparate, welche wochen- und monatelang in vacuo über Phosphorpentoxyd getrocknet waren, von uns verbrannt worden sind und zwar mit genau demselben Resultat.

---

[1]) Loc. cit.

Ausserdem, wenn die verwendete Benzoesäure noch etwas feucht ist, wird selbstverständlich für die Verbrennungswärme ein zu niedriger Wert gefunden. Es würde uns nicht schwer fallen, an Hand der von Fischer und Wrede und von uns für die Verhältnisse der Verbrennungswärmen von Rohrzucker, Benzoesäure und Naphthalin gefundenen Werte zu zeigen, dass die von uns verwendete Benzoesäure die höchste Verbrennungswärme gehabt haben muss. Wäre ein Wassergehalt die Ursache der Differenzen, so war dieser Gehalt jedenfalls bei Fischer und Wrede am grössten.

VI. Wir halten einen weiteren Streit über alle derartigen Punkte — noch viele wären zu berühren — für nutzlos und verzichten denn auch auf eine etwaige weitere Polemik.

Es wäre von hervorragender Wichtigkeit, wenn Jaeger und v. Steinwehr sich entschliessen könnten, von neuem ein kalorimetrisches System auf elektrischem Wege zu eichen und darauf in diesem System u. a. die Verbrennungswärme von Benzoesäure zu bestimmen[1]). Ohne Zweifel würden infolge einer derartigen Untersuchung unsere Standpunkte sich stark nähern.

[1]) Aus Äusserungen in Briefen von Herrn Jaeger darf geschlossen werden, dass die Physikalisch-Technische Reichsanstalt sich schon längere Zeit mit dieser Untersuchung beschäftigt.

Rotterdam, Labor. der Niederl. Handels-Hochschule.
Juli 1926.

Der Feinbau von Oberflächenschichten und die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner dielektrischer Flüssigkeiten.

Von

Gerhard Jung.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 26.)

In seinen Abhandlungen über die „Probleme komplexer Moleküle“ [1]) nimmt Lenard an, dass an der Oberfläche dielektrischer Flüssigkeiten eine durch die Molekularkräfte hervorgebrachte Orientierung der Moleküle besteht. Dieselbe Ansicht wurde später von Langmuir[2]) ausgesprochen. Er zeigt, dass sich solche Flüssigkeitsmoleküle, die sowohl stark wie schwach abgesättigte Gruppen enthalten (z. B. Fettsäuren), an der Oberfläche derart ausrichten, dass die abgesättigte Gruppe (etwa CH_3) in der Oberfläche nach aussen, die restvalenzreiche ($COOH$) nach dem Flüssigkeitsinnern steht. Tatsächlich konnten Langmuir und seine Mitarbeiter zeigen[3]), dass — in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung — z. B. bei Fettsäuren verschiedener Molekulargrösse die von einem Molekül in der Oberfläche eingenommene Fläche gleich gross ist, nämlich gleich derjenigen Fläche, die von der CH_3-Gruppe eingenommen wird. Inzwischen hat sich diese Vorstellung auch bei der Deutung anderer Phänomene bewährt. Nach Kruyt und van Duin[4]) lässt sich die Beschleunigung oder Hemmung gewisser Reaktionen, die in Adsorptionsschichten vor sich gehen, dadurch einfach erklären, dass infolge der mehr oder weniger günstigen Lagerung der verschiedenen

[1]) P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Mathem. Natw. Kl. 1914, 27., 28. und 29. Abhandlung.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2231 (1916); **39**, 1848 (1917).

[3]) Harkins, Brown und Davies, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 354 (1917); Harkins, Davies und Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 541 (1917); Harkins, Clark und Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 700 (1920); Harkins und Cheng, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 35 (1921).

[4]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **40**, 249 (1921).

Molekülsorten zueinander die miteinander reagierenden Gruppen näher oder entfernter voneinander liegen.

Von Frey[1]) wurde der Dichroismus gefärbter Fasern auf die gerichtete Adsorption des Farbstoffs zurückgeführt. Frumkin[2]) deutet seine Messungen der Phasengrenzkräfte Gas/Flüssigkeit ebenfalls durch die Annahme gerichteter Moleküle in der Grenzfläche. W. Braggs[3]) röntgenographische Untersuchungen dünner Häutchen von Fettsäuren, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen usw, stehen mit der Lenard-Langmuirschen Vorstellung in bester Übereinstimmung. Über Anwendungen auf optische Erscheinungen soll demnächst berichtet werden. Im folgenden wird der Versuch unternommen, die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung dielektrischer Flüssigkeiten unter Zugrundelegung der Annahme orientierter Moleküle in der Oberfläche zu berechnen. Das Auftreten von freien Ionenladungen wird aber vorläufig nicht berücksichtigt.

Natürlich können die Überlegungen nur bei starker Idealisierung durchgeführt werden. Vor allem bleibt die Schwarmbildung — Assoziation — in der Oberfläche unberücksichtigt. Diese Vereinfachung scheint bei einer Betrachtung der Oberflächenspannung unberechtigt, unterscheidet man doch die Flüssigkeiten gerade hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie in „normale“ und „anomale“, wobei man der zweiten Gruppe die Eigenschaft beilegt, teilweise assoziiert zu sein. Normale Flüssigkeiten sind solche, bei denen die Konstante K des Eötvösschen Gesetzes

$$\sigma \cdot V^{2/3} = K(T_\varkappa - T)$$

den Wert 2·12, anomale, bei denen K einen kleineren (oder grösseren) und temperaturabhängigen Wert hat. Die unten folgende Rechnung ergibt aber, dass man bei „anomalen“ Flüssigkeiten gar nicht gezwungen ist Schwarmbildung anzunehmen, um die Temperaturabhängigkeit der Eötvösschen Konstanten K zu erklären. Es zeigt sich, dass bei Dipolflüssigkeiten mit steigender Temperatur ein Anwachsen von K eintritt. Auch lehrt die Erfahrung, dass manche Substanzen, die im Innern der Flüssigkeit sicher assoziiert sind, solche K-Werte haben, die ohne Assoziation gedeutet werden können. Jedenfalls ist z. B. die Schwarmbildung in der Wasseroberfläche, wenn überhaupt vorhanden, so doch ganz anders als im Innern. Wäre sie in beiden Fällen dieselbe, so müsste der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung dem Aus-

[1]) Natw. **13**, 403 (1925).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 205 ff. (1924).
[3]) Nature **115**, 266 (1925).

dehnungskoeffizienten $\varkappa$ des Wassers symbat sein, nämlich nach Cantor[1])

$$\sigma = 2{\cdot}33 \cdot \varkappa.$$

Das ist beim Wasser jedoch nicht der Fall. Ebenso spiegelt sich die Dichteanomalie des Wassers bei 4° C. im Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung nicht wieder. Bei der Essigsäure ist $K < 2{\cdot}12$ und nur wenig temperaturabhängig, obwohl die Flüssigkeit beträchtlich assoziiert ist. Man hat also Grund zu der Annahme, dass sowohl beim Wasser wie auch bei der Essigsäure nicht die Assoziation der Grund des anomalen Verhaltens ist. Damit soll nicht geleugnet werden, dass trotzdem in manchen Fällen eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen verschiedenen Molekülsorten in der Oberfläche vorkommt, die ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit von K ergeben muss.

Die den folgenden Überlegungen zugrunde liegenden Vorstellungen sind diese: Die Flüssigkeit besteht aus Molekülen, die das Dipolmoment μ tragen. Jedes Molekül sei polarisierbar und zwar in verschiedenen Richtungen verschieden stark. Ist das Molekül aus zwei Ionen A und B aufgebaut, so sei A stärker unter der Einwirkung einer elektrischen Feldstärke F deformierbar als B. Praktisch wirken auf ein herausgegriffenes Molekül nur diejenigen Nachbarn, die innerhalb einer Kugel mit dem Radius der Wirkungssphäre d um das Molekül herum liegen. Befindet sich das Molekül in einem Abstand $x < d$ von der Oberfläche der Flüssigkeit, so ist die Wirkungssphäre nicht mehr wie im Innern vollkommen mit anderen Molekülen ausgefüllt. Nach dem Innern der Flüssigkeit zu liegen mehr Moleküle, nach dort werden stärkere anziehende Kräfte ausgeübt als von der Oberfläche. Zugleich muss sich das Molekül, um in die Lage minimaler potentieller Energie zu kommen, so drehen, dass das stärker polarisierbare Ion bzw. die Richtung leichtester Polarisierbarkeit nach innen zeigt. Je näher das Molekül an der Oberfläche liegt, um so stärker wird diese Ausrichtung Platz greifen. Die Gleichrichtung wäre vollkommen, wenn keine Temperaturbewegung stattfände. Kinetisch ist die Gleichrichtung also so zu verstehen, dass die Moleküle, welche in der Zeit zwischen zwei Zusammenstössen nur geringe Drehungen ausführen, in den Lagen minimaler potentieller Energie — Richtung der leichtesten Polarisierbarkeit nach innen — länger verweilen als in andern Lagen. Die Ausrichtung der Dipolachsen bewirkt ein inneres Feld F in der Oberfläche, das senkrecht zur Oberfläche steht. Madelung[2]) berechnete die in ähnlicher

[1]) Wied. Ann. **47**, 421 (1892).
[2]) Physik. Zeitschr. **20**, 494 (1919).

Weise zustande kommende Oberflächenverzerrung für ein zweiatomiges Kristallgitter (vom *NaCl*-Typus).

Das innere Feld der Oberfläche.

1. Starre Dipole.

Bei der Berechnung des Grades der Ausrichtung als Funktion der Temperatur beschränken wir uns zunächst auf den einfachsten Fall, dass die Flüssigkeit aus Dipolen vom festen Moment μ besteht. Die stets vorhandene und für das Zustandekommen des inneren Feldes wesentliche Polarisierbarkeit soll vor der Hand unberücksichtigt bleiben, da dann die Betrachtung an Einfachheit und Anschaulichkeit gewinnt. Das magnetische Analogon zu der folgenden Rechnung ist die von P. Weiss[1]) stammende Theorie der spontanen Magnetisierung des α-Eisens unterhalb des Curie-Punktes, wobei Weiss die von Langevin[2]) zuerst theoretisch behandelte Orientierungshypothese von Molekülen in elektrischen und magnetischen Feldern benutzt[3])

Wirkt auf eine Flüssigkeit ein äusseres Feld $\mathfrak{H}$, so ist die im Innern wirkende Feldstärke $\mathfrak{F}$ mit $\mathfrak{H}$ durch die Gleichung

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{H} + \nu\mathfrak{P} \tag{1}$$

verknüpft, wenn man mit $\mathfrak{P}$ die Polarisation bezeichnet. ν ist die Konstante des inneren Feldes. Bei regellos verteilten und nicht stark orientierten Dipolen ist $\nu = \frac{4}{3}\pi$. Mit zunehmender Parallelorientierung der Dipole unter dem Einfluss des Feldes $\mathfrak{H}$ ändert sich aber die Grösse von ν. (Im magnetischen Felde gilt dieselbe Beziehung; der Ferromagnetismus ist vor dem Paramagnetismus mit $\nu = \frac{4}{3}\pi$ dadurch ausgezeichnet, dass ν von der Grössenordnung 10^4 ist.) Wir denken uns die Orientierung der Moleküle zunächst durch ein äusseres Feld $\mathfrak{H}$, das senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche wirkt, hervorgerufen. Die potentielle Energie eines Dipols vom Moment $\mathfrak{m}$ (Absolutwert μ) in bezug auf das innere Feld $\mathfrak{F}$ hat den Wert

$$u = -(\mathfrak{m}\mathfrak{F}).$$

---

[1]) Journ. de Phys. (4) **6**, 661 (1907); Physik. Zeitschr. **9**, 358 (1908); Jahrb. Rad. u. Elektr. **5**, 212 (1908).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (8), **7** (1905).

[3]) Born [Ann. d. Physik **55**, 177 (1918)] wandte die Langevinsche Theorie in ähnlicher Weise an, um das natürliche optische Drehungsvermögen isotroper und anisotroper Flüssigkeiten zu erklären.

Ist der molekulare Dipol um den Winkel φ gegen die Feldrichtung geneigt, so ist die Momentkomponente in der Feldrichtung

$$|\mathfrak{m}_{\mathfrak{F}}| = \mu \cdot \cos\varphi$$

also

$$u = -\mu F \cos\varphi.$$

Der Einstellung der Dipole in die Feldrichtung wirkt die Temperaturbewegung entgegen. Die Anzahl der Teilchen, deren Momentpfeile in das Raumwinkelgebiet $d\Omega$ zeigt, ist nach dem Boltzmann-Maxwellschen Satz durch den Ausdruck

$$Ae^{-\frac{u}{kT}}d\Omega = Ae^{\frac{\mu F}{kT}\cos\varphi}d\Omega$$

gegeben. Das mittlere Moment $\bar{\mathfrak{m}}$ in der Richtung von $\mathfrak{F}$ ist demnach

$$\bar{\mathfrak{m}} = \frac{\int_0^{\pi} e^{\frac{\mu F}{kT}\cos\varphi}\,\mu\cos\varphi\,d\Omega}{\int_0^{\pi} e^{\frac{\mu F}{kT}\cos\varphi}\,d\Omega}.$$

Mit der Abkürzung

$$x = \frac{\mu F}{kT} \tag{2}$$

erhält man

$$\bar{\mathfrak{m}} = \mu\left(\mathfrak{Cotg}\,x - \frac{1}{x}\right). \tag{3}$$

Für die Langevinsche Funktion

$$L(x) = \mathfrak{Cotg}\,x - \frac{1}{x}$$

gilt bei kleinem x die Entwicklung

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{x^5}{3780} - \cdots \tag{4}$$

für grosse x

$$L(x) = 1 - \frac{1}{x} + 2e^{-2x} + \cdots \tag{5}$$

Den Verlauf der Funktion $\frac{\bar{\mathfrak{m}}}{\mu} = L(x)$ gibt die bekannte Fig. 1 wieder. Für grosse x nähert sich $\frac{\bar{\mathfrak{m}}}{\mu}$ dem Wert 1, d. h. bei grossem x tritt elektrische Sättigung — vollständige Parallelorientierung der Dipole — ein. Setzt man die Polarisation P gleich dem Produkt aus der Dichte ϱ, der Anzahl z der Dipole pro Gramm und dem mittleren Moment $\bar{\mathfrak{m}}$ in der Feldrichtung

$$P = \varrho z \bar{\mathfrak{m}}, \tag{6}$$

so erhält man aus (1)

$$F = H + \nu \varrho z \mu \frac{\overline{\mathfrak{m}}}{\mu},$$

d. h.

$$\frac{\overline{\mathfrak{m}}}{\mu} = \frac{F}{\nu \varrho z \mu} - \frac{H}{\nu \varrho \mu z}$$

oder wegen $F = \frac{xkT}{\mu}$ aus Gleichung (2)

$$\frac{\overline{\mathfrak{m}}}{\mu} = \frac{kT}{\nu \varrho z \mu^2} \cdot x - \frac{H}{\nu \varrho z \mu}. \tag{7}$$

Die Gleichungen (7) und (3) geben also zusammen eine Parameterdarstellung von $\frac{\overline{\mathfrak{m}}}{\mu}$ als Funktion von H mittels des Parameters x.

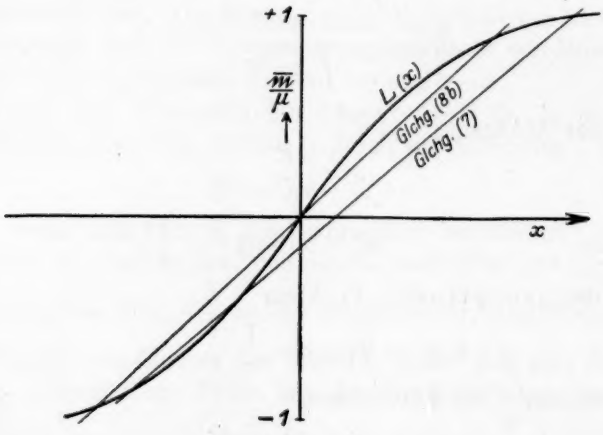


Fig. 1.

Gleichung (7) wird durch eine Gerade wiedergegeben (siehe Fig. 1), welche die $\frac{\overline{\mathfrak{m}}}{\mu}$-Achse bei $-\frac{H}{\nu \varrho z \mu}$ schneidet. In dem hier vorliegenden Fall ist aber gar kein äusseres Feld H vorhanden, es ist also $H = 0$. Die innere Feldstärke ist lediglich durch die spontane Orientierung der Dipole in der Oberfläche entstanden. Man hat daher das Gleichungssystem

$$\frac{\overline{\mathfrak{m}}}{\mu} = L(x) \tag{8a}$$

$$\frac{\overline{\mathfrak{m}}}{\mu} = \frac{kT}{\nu \varrho z \mu^2} \cdot x. \tag{8b}$$

Die Gerade (8b) hat im allgemeinen drei Schnittpunkte mit der Kurve $L(x)$ gemeinsam. Ist die Neigung der Geraden sehr gross, so gibt es nur einen Schnittpunkt $\frac{\overline{m}}{\mu} = 0$, d. h. senkrecht zur Oberfläche ist überhaupt kein mittleres Moment der Dipole zu beobachten — die Dipole sind vollkommen regellos orientiert. Ausrichtung kann erst eintreten, wenn die Neigung der Geraden, also $\frac{kT}{\nu\varrho z\mu^2}$ kleiner als $\frac{dL(x)}{dx}$ bei $x = 0$ ist. Aus der Entwicklung von $L(x)$ für kleine x [Gleichung (4)] folgt also die Bedingung für die drei Schnittpunkte, d. h. das Auftreten eines inneren Feldes

$$\frac{kT}{\nu\varrho z\mu^2} < \left[\frac{dL(x)}{dx}\right]_{x=0} = \frac{1}{3}.$$

Je grösser T, um so steiler wird die Gerade, um so kleiner also das beobachtbare Moment senkrecht zur Oberfläche. Bei der Temperatur $T = T^*$ werde

$$\frac{kT^*}{\nu\varrho z\mu^2} = \frac{1}{3}.$$

Diese Temperatur ist durch

$$T^* = \frac{\nu\varrho z\mu^2}{3k} \tag{9}$$

definiert. Bei dieser Temperatur verschwindet die Polarisation der Oberfläche. Nach den eingangs angestellten Überlegungen kann dies aber nur dann geschehen, wenn Flüssigkeit und Dampf identisch werden, also beim kritischen Punkt. Dann existiert ja kein Grund mehr für die Ausrichtung der Dipole. Für T^* kann man also die kritische Temperatur ϑ setzen. In der Nähe des kritischen Punktes ist die Parallelorientierung der einzelnen Dipole schon weitgehend zerstört, daher ist $\nu = \frac{4}{3}\pi$ und man erhält eine Beziehung zwischen dem Dipolmoment μ, der kritischen Temperatur ϑ und der kritischen Dichte ϱ_x:

$$\vartheta = \frac{4\pi}{9}\frac{\varrho_x z\mu^2}{k}$$

oder

$$\mu = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{k\vartheta}{\pi\varrho_x z}}. \tag{10}$$

Es ist

$$z = \frac{N}{M},$$

wenn N die Loschmidtsche Zahl $6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ und M das Molekulargewicht bedeutet, also von der Grössenordnung 10^{22}. Mit $k = 1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$

und $\vartheta \sim 10^2$ wird μ von der richtigen Grössenordnung 10^{-18} (μ = Abstand der Ladungen · Ladung = $10^{-8} \cdot 10^{-10}$).

Die folgende Tabelle enthält einige Dipolmomente, die nach der Formel (10) berechnet sind

$$\mu = 0{\cdot}0127 \sqrt{\frac{\vartheta M}{\varrho_\varkappa}} \cdot 10^{-18}.$$

Tabelle 1.

	ϑ in Grad C.	$\varrho_\varkappa$	$\mu \cdot 10^{18}$	$\mu \cdot 10^{18}$ nach anderen Autoren
Äthylalkohol	243	0·288	2·58	1·64 Debye
				1·85 Grimm u. Patrick
Ammoniak.	132	0·2364	2·15	1·53 (Dampf) Jona
				1·10 (fl. bei 15°) Schaefer u. Schlucht
Chlorwasserstoff . .	52	0·61	1·77	2·15 Falkenhagen u. Weigt
				1·034 (Dampf) Zahn
Methylalkohol. . . .	240	0·275	3·1	1·64 Jona
				1·43 (fl. bei 20°) Smyth
				1·86 (fl. „ 93°) „
Schwefeldioxyd . . .	157	0·513	2·9	1·87 Falkenhagen
				1·76 (Dampf) Jona
				1·83 Frivold
Wasser	364	0·429	2·14	1·87 (bei 100°) Jona
				0·99 (bei 4°) Smyth
				1·04 (bei 30°) „
				1·98 (bei 178°) „

Lit.: Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97 (1912). Grimm u. Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2794 (1923). Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14 (1919). Falkenhagen u. Weigt, Physik. Zeitschr. **22**, 643 (1921). Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2151 (1924). Zahn, Phys. Rev. **24**, 400 (1925). Frivold, Physik. Zeitschr. **22**, 603 (1921).

Abgesehen von Chlorwasserstoff fallen die berechneten μ-Werte etwas grösser aus als die nach anderen Methoden bestimmten Werte. Aber wie die in der letzten Spalte angeführten Messungen am Methylalkohol und Wasser zeigen, scheint das Dipolmoment mit steigender Temperatur zuzunehmen, was ja auch dem Anwachsen der spezifischen Wärme — Anregung von Atomschwingungen — entspricht.

Entwickelt man $L(x)$ in (8a) nach Potenzen von x und setzt für $\frac{\nu \varrho \varkappa \mu^2}{k}$ gemäss (9) den Wert 3ϑ ein[1]), so ergibt sich das Gleichungssystem

[1]) Diese Substitution könnte unzulässig erscheinen, da ϱ mit der Temperatur veränderlich ist. Es ist jedoch zu beachten, dass ϱ die Dichte in der Oberflächenschicht bedeutet, also zwischen der Dichte der Flüssigkeit und der Dichte des gesättigten

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} \tag{11a}$$

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{T}{\vartheta} \cdot \frac{x}{3}, \tag{11b}$$

daraus folgt $$x = \left(15 - 15\,\frac{T}{\vartheta}\right)^{1/2}$$

und mit $$x = \frac{\mu F}{kT}$$

$$F = \frac{kT}{\mu}\sqrt{15\left(1 - \frac{T}{\vartheta}\right)}\,. \tag{12}$$

Also ist nach (11b)

$$\bar{m} = \mu \cdot \frac{T}{\vartheta}\sqrt{\frac{5}{3}\left(1 - \frac{T}{\vartheta}\right)}\,. \tag{13}$$

Aus den Gleichungen (12) und (13) kann man also für Temperaturen nahe bei der kritischen Temperatur den Wert der Feldstärke bzw. des mittleren Moments in Richtung der Feldstärke, also senkrecht zur Oberfläche, berechnen. Die Beschränkung der Gültigkeit auf Temperaturen nahe beim kritischen Punkt rührt einmal her von der benutzten Entwicklung von $L(x)$, die nur für kleine x, d. h. grosse T, gilt, zum anderen daher, dass ν nur bei nahezu vollkommener Unordnung den Wert $\frac{4}{3}\pi$ hat.

Für die Grössenordnung von F erhält man aus (12) mit $k = 10^{-16}$, $T = 10^2$, $\mu = 10^{-18}$ den Wert 10^3 bis 10^4 elektrost. Einh. oder 10^5 bis 10^6 Volt/cm. Lenard[1]) berechnete für die Stärke des Feldes in der Oberfläche einer reinen dielektrischen Flüssigkeit $3 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^9$ Volt/cm. Unter der Annahme, dass die Dicke der Doppelschicht etwa $150 \cdot 10^{-8}$ cm sei, berechnen A. Coehn und Neumann[2]) für Elektrolytlösungen das innere Feld zu 3·7 bis $4{\cdot}7 \cdot 10^4$ Volt/cm.

Die Funktion $x = \frac{\mu \cdot F}{kT}$ hat für reine Dipolsubstanzen bei übereinstimmenden Temperaturen denselben Wert.

2. Polarisierbare Dipole und Moleküle mit kleinem Dipolmoment.

Die vorstehenden Rechnungen leiden an der Unvollkommenheit, dass die Polarisierbarkeit der Moleküle nicht berücksichtigt ist. Tat-

Dampfes liegt, mithin bei weitem nicht so stark wie die Dichte der Flüssigkeit temperaturabhängig ist.

[1]) Probleme komplexer Moleküle, loc. cit. Teil III, S. 5.

[2]) Zeitschr. f. Physik **20**, 78 (1923).

sächlich spielt die in den verschiedenen Richtungen verschiedene Polarisierbarkeit eine Hauptrolle bei der Parallelrichtung der Molekülдipole. Die nötigen Korrekturen an der vorigen Betrachtung lassen sich nach dem Vorbild P. Langevins[1]), der ähnliche Rechnungen ausführte, leicht anbringen. Die Betrachtung sei aber nur für Temperaturen durchgeführt, die nicht allzuweit von der kritischen Temperatur entfernt liegen.

Mit dem Molekül vom Dipolmoment μ sei ein Koordinatensystem $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ fest verbunden. Auf das Molekül wirke das innere Feld $\mathfrak{F}$ mit den Koordinaten $\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}$. Die Polarisierbarkeit des Moleküls wird durch sechs Konstanten $a_{11}\, a_{12}\, a_{13}\, a_{22}\, a_{23}\, a_{33}$ charakterisiert. Durch diese sechs Konstanten sind die Verschiebbarkeiten der Ladungen innerhalb des Moleküls — das Deformationsellipsoid — bestimmt. Die potentielle Energie des Moleküls bezogen auf das Feld $\mathfrak{F}$ ist

$$u = -(\mu F) - Q,$$

wenn Q die durch die Polarisation erzeugte Korrektur bedeutet. Nun kann man Q durch die a_{ik} und die Feldstärkenkomponenten $\bar{X}$, $\bar{Y}$, $\bar{Z}$ ausdrücken[2])

$$Q = \frac{1}{2}(a_{11}\bar{X}^2 + a_{22}\bar{Y}^2 + a_{33}\bar{Z}^2 + 2a_{12}\bar{X}\bar{Y} + 2a_{23}\bar{Y}\bar{Z} + 2a_{31}\bar{Z}\bar{X}).$$

Drückt man die Feldstärkenkomponenten $\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}$ in den Koordinaten eines raumfesten Systems xyz aus, in welchem die F-Richtung mit einer Achse zusammenfällt, so erhält man für die potentielle Energie in bezug auf F

$$u = -\left(A \cdot F + \frac{B}{2} F^2\right), \tag{14}$$

wenn zur Abkürzung

$$A = \mu_1 \lambda_{13} + \mu_2 \lambda_{23} + \mu_3 \lambda_{33}$$

$$B = a_{11}\lambda_{13}^2 + a_{22}\lambda_{23}^2 + a_{33}\lambda_{33}^2 + 2a_{12}\lambda_{13}\lambda_{23} + 2a_{23}\lambda_{23}\lambda_{33} + 2a_{31}\lambda_{33}\lambda_{13}$$

gesetzt ist. Die Grössen λ bedeuten die Richtungskosinus des neuen (raumfesten) Systems xyz gegen das molekülfeste System $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$. μ_1, μ_2, μ_3 sind die Komponenten des Dipolmoments μ.

---

[1]) Le Radium **7**, 249 (1910); vgl. auch Born, Ann. d. Physik **55**, 177 (1918), und den Artikel von P. Debye: Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften in Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, 1925.

[2]) Vgl. z. B. Debye loc. cit. S. 761.

Nach dem Boltzmann-Maxwellschen Satz befinden sich im Bereich $d\Omega d\Phi$ eine Anzahl Dipole, die gleich

$$N e^{-\frac{u}{kT}} d\Omega d\Phi = N e^{\frac{1}{kT}\left(AF+\frac{B}{2}F^2\right)} d\Omega d\Phi$$

ist. Das Moment eines jeden Moleküls in der F-Richtung ist

$$A + B \cdot F,$$

also ist das mittlere in der F-Richtung beobachtbare Moment

$$\bar{\mathfrak{m}} = \frac{\int e^{\frac{1}{kT}\left(AF+\frac{B}{2}F^2\right)} (A + BF)\, d\Omega d\Phi}{\int e^{\frac{1}{kT}\left(AF+\frac{B}{2}F^2\right)} d\Omega d\Phi}.$$

Entwickelt man die Exponentialfunktionen in Potenzreihen, integriert und bricht mit der dritten Potenz von F ab, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mathfrak{m}} = {} & \left\{\frac{\mu^2}{3kT} + \frac{a_{11}+a_{22}+a_{33}}{3}\right\} F + \frac{1}{45}\left\{\frac{1}{kT}[(a_{11}-a_{22})^2\right. \\ & + (a_{22}-a_{33})^2 + (a_{33}-a_{11})^2] + \frac{2}{k^2T^2}[(\mu_1^2-\mu_2^2)(a_{11}-a_{22}) \\ & + (\mu_2^2-\mu_3^2)(a_{22}-a_{33}) + (\mu_3^2-\mu_1^2)(a_{33}-a_{11})] \\ & \left. - \frac{1}{k^3T^3}\cdot\mu^3\right\} \cdot F^3. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Dabei bezeichnen μ_1, μ_2, μ_3 die Komponenten des Dipolmoments μ in Richtung der Achsen. Setzt man alle $a_{ik} = 0$, so resultiert die Gleichung (11a). Eine zweite Gleichung zur Bestimmung von $\bar{\mathfrak{m}}$ liefert wie oben die Beziehung

$$F = \nu P, \quad (16)$$

woraus man mit Hilfe der Definitionsgleichung

$$P = \varrho \varkappa \bar{\mathfrak{m}}$$

die Gleichung zur Bestimmung von $\bar{\mathfrak{m}}$

$$\bar{\mathfrak{m}} = \frac{F}{\nu \varrho \varkappa} \quad (17)$$

erhält. Führt man in (15) die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{a_{11}+a_{22}+a_{33}}{3} &= \alpha \\ (a_{11}-a_{22})^2 + (a_{22}-a_{33})^2 + (a_{33}-a_{11})^2 &= \beta \\ (a_{11}-a_{22})(\mu_1^2-\mu_2^2) + (a_{22}-a_{33})(\mu_2^2-\mu_3^2) + (a_{33}-a_{11})(\mu_3^2-\mu_1^2) &= \gamma \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

ein, so hat man zur Bestimmung von $\bar{\mathfrak{m}}$ das Gleichungssystem

$$\bar{\mathfrak{m}} = \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha\right) F - \left(\frac{\mu^4}{45k^3T^3} - \frac{2\gamma}{45k^2T^2} - \frac{\beta}{45kT}\right) F^3, \tag{19a}$$

$$\bar{\mathfrak{m}} = \frac{F}{\nu\varrho\varkappa}. \tag{19b}$$

Durch Gleichsetzen erhält man für F^2 die Gleichung

$$F^2 = \frac{15k^2T^2\,(3kT - \nu\varrho\varkappa\alpha\,3kT - \nu\varrho\varkappa\mu^2)}{\mu^4 - 2\gamma kT - \beta k^2T^2}. \tag{20}$$

Mit Hilfe von (19b) kann man daraus für jede Temperatur, die nicht zu tief liegt, das mittlere Moment $\bar{\mathfrak{m}}$ senkrecht zur Oberfläche berechnen. $\bar{\mathfrak{m}}$ verschwindet, wenn $F = 0$ ist, also nach (20) wenn

$$\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha = \frac{1}{\nu\varrho\varkappa}, \tag{21}$$

d. h. wenn

$$T = T^* = \frac{\mu^2}{3k\left(\frac{1}{\nu\varrho\varkappa} - \alpha\right)} \tag{21a}$$

ist. Durch Vergleich mit (9) erkennt man, dass die Dipoleinstellung senkrecht zur Oberfläche bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeit nicht bei derselben Temperatur verschwindet, die man ohne diese Berücksichtigung errechnet. Aus (21a) erhält man für den allgemeineren Fall nach leichter Umformung

$$T^* = \frac{\mu^2\nu\varrho\varkappa}{3k}\left(1 + \frac{\nu\varrho\varkappa\alpha}{1 - \nu\varrho\varkappa\alpha}\right). \tag{22}$$

Sieht man diese Temperatur als die kritische Temperatur $T_\varkappa$ an, so ergibt sich, dass $T_\varkappa$ um

$$\tau = \frac{\mu^2\nu\varrho\varkappa}{3k} \cdot \frac{\nu\varrho\varkappa\alpha}{1 - \nu\varrho\varkappa\alpha} \tag{23}$$

grösser ist als das früher in Gleichung (9) ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit errechnete ϑ:

$$\vartheta = T_\varkappa - \tau. \tag{24}$$

Die Grössenordnung von τ ergibt sich mit $\varrho_\varkappa = 0{\cdot}4$ (für Wasser) $\varkappa = 3 \cdot 10^{22}$ und $\alpha = 10^{24}$ zu $\tau = 0{\cdot}05 \cdot \frac{\mu^2\nu\varrho_\varkappa\varkappa}{3k}$.

Nach (9) ist $\frac{\mu^2\varrho_\varkappa\varkappa}{3k}$ gleich ϑ [$\sim 600°$], also $\tau = 30°$. Für Äthyläther [$\varrho_\varkappa = 0{\cdot}26$, $\alpha = 10^{-24}$, $\vartheta \sim 460$) erhält man $\tau \sim 20°$. α ist die gewöhnlich als Polarisierbarkeit für unendlich lange Wellen bezeichnete Grösse und ist nach der Clausius-Mosottischen Theorie ein Mass für das Molekülvolumen, also von der Grössenordnung 10^{-24} ccm.

Bemerkenswert ist, dass der in τ enthaltene Faktor $\frac{\nu\varrho\varkappa\alpha}{1-\nu\varrho\varkappa\alpha}$ für dipollose Substanzen gleich der elektrischen Suszeptibilität $\varkappa$ ist, die mit der Dielektrizitätskonstanten δ durch die Gleichung $\delta = 1 + 4\pi\varkappa$ verbunden ist.

Vergleicht man das Resultat mit dem in (9) erhaltenen, so ergibt sich, dass der vom Dipolcharakter herrührende Einfluss schon einige Zeit vor Erreichung des kritischen Punktes nahezu abstirbt. ($\varkappa$ ist von der Grössenordnung 10^{-2} bis 10^{-3}. Ausserdem ist $\varkappa$ gegen Änderung der Dichte ϱ stark empfindlich.) Bei Temperaturen nahe dem kritischen Punkt kann man in (20) für μ^2 den Wert aus (22) einsetzen

$$\mu^2 = 3kT_\varkappa\left(\frac{1}{\nu\varrho\varkappa} - \alpha\right)$$

und erhält $F^2 = \frac{1-\nu\varrho\varkappa\alpha}{\nu\varrho\varkappa}\cdot(T_\varkappa - T)\cdot\frac{45k^3T^2}{\mu^4 - 2\gamma kT - \beta k^2T^2}$. (25)

Sind βk^2T^2 und $2\gamma kT$ gegen μ^4 zu vernachlässigen, d. h. bei Substanzen mit grossem Dipolmoment aber kleiner Polarisierbarkeit, so erhält man

$$F^2 = 15k\left(\frac{1-\nu\varrho\varkappa\alpha}{\nu\varrho\varkappa}\right)\cdot\frac{T^2}{T_\varkappa}[T_\varkappa - T] = \frac{15k^2T^2}{\mu^2T_\varkappa}[T_\varkappa - T]. \quad (26)$$

Für Substanzen mit sehr kleinem μ aber grosser Polarisierbarkeit kann man $2\gamma kT$ und μ^4 vernachlässigen gegen βk^2T^2, so dass

$$F^2 = \frac{45k}{\beta}\,\frac{\nu\varrho\varkappa\alpha - 1}{\nu\varrho\varkappa}\cdot(T_\varkappa - T)\cdot \quad (27)$$

Formel (26a) ist Gleichung (16) ganz analog, nur mit dem Unterschied, dass jetzt $T_\varkappa$ statt ϑ steht.

Ist das Dipolmoment μ nahezu 0, so folgt aus (20), dass F^2 verschwindet, wenn $\alpha = \frac{1}{\nu\varrho_\varkappa\varkappa}$ ist. Aus der kritischen Dichte $\varrho_\varkappa$ folgt dann mit $\varkappa = \frac{N}{M}$ und $\nu = \frac{4\pi}{3}$

$$\alpha = \frac{3}{4\pi}\,\frac{M}{\varrho_\varkappa N} = 3{\cdot}94\,\frac{M}{\varrho_\varkappa}\,10^{-25}. \quad (28)$$

In der folgenden Tabelle 2 sind einige α-Werte zusammengestellt, die nach Gleichung (28) berechnet sind.

Diese Tabelle lässt die Regel erkennen, dass die kritische Temperatur der Nichtdipolsubstanzen mit wachsender Polarisierbarkeit des Moleküls zunimmt. Fig. 2 zeigt, dass dieser Anstieg annähernd linear erfolgt. Die relativ geringen Abweichungen liegen z. T. an der Unsicherheit der Zahlen für die kritische Dichte, z. T. vielleicht daran, dass

Tabelle 2.

	ϱ_x	T_x in Grad C	$\alpha \cdot 10^{24}$	$d \cdot 10^8 = \sqrt[3]{\alpha \cdot 10^{24}}$	$d \cdot 10^8$ aus innerer Reibung
He	0·065	— 267	2·6	1·35	1·88
H_2	0·030	— 241	2·4	1·35	2·39
Ne	0·456	— 228	17·2	2·58	2·36
CO	0·311	— 138	35·1	3·27	3·22
N_2	0·311	— 147	35·1	3·27	3·13
Ar	0·51	— 122	29·3	3·08	2·97
O_2	0·43	— 118	29·8	3·10	2·96
CH_4	0·162	— 82·9	39·0	3·39	3·20
Kr	0·0775	— 62.5	40·5	3·42	3·23
X	0·94	14	50·7	3·70	3·54
Cl_2	0·573	144	48·3	3·63	3·60
CCl_4	0·557	283	89·7	4·46	—
C_6H_6	0·305	289	71·4	4·15	4·10
Br_2	1·18	302	52·8	3·75	—

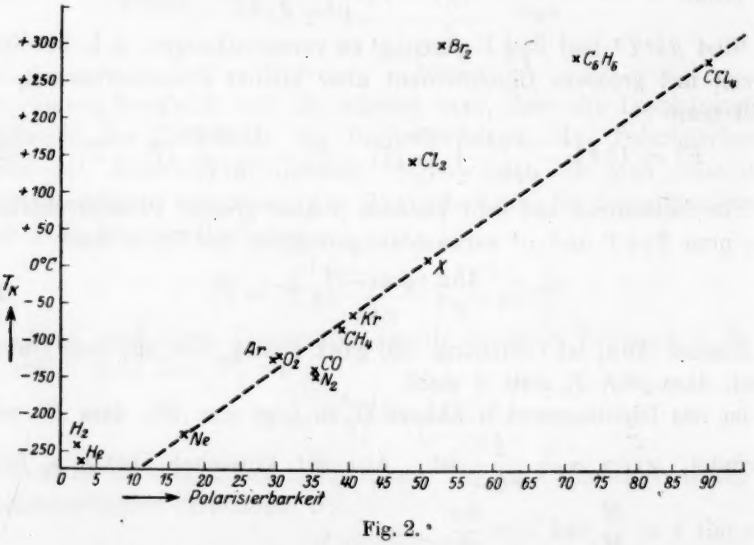


Fig. 2.

die Voraussetzung $\mu = 0$ nicht genau erfüllt ist. Z. B. besitzt Chlordampf nach Eversheim und Smyth ein Dipolmoment von der Grösse $\mu = 0{\cdot}13 \cdot 10^{-18}$, für Bromdampf bestimmten Schaefer und Schlundt sowie Smyth $\mu = 0{\cdot}58 \cdot 10^{-18}$, *CO*-Gas hat nach Weigt das Dipolmoment $0{\cdot}118 \cdot 10^{-18}$, flüssiges Benzol nach Graffunder $0{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.

Die Thermodynamik weist den Weg, wie die Feldstärke F bzw. das elektrische Moment der Oberfläche mit der Oberflächenenergie

$\sigma \cdot \omega$ ($\sigma =$ Oberflächenspannung, $\omega =$ Grösse der Oberfläche) zu verknüpfen ist. Die Oberflächenenergie ist, da bei Oberflächenvergrösserung Abkühlung eintritt[1]), nicht gleich der gesamten Oberflächenenergie dU, sondern gleich der freien Oberflächenenergie A, also der bei der Bildung der Oberfläche ω aufgewandten mechanischen Arbeit

$$A = \sigma \cdot \omega. \tag{29}$$

Zwischen dU und A gilt die Helmholtzsche Gleichung

$$dU = A - T \cdot \frac{dA}{dT} = \sigma \cdot \omega - T \cdot \omega \cdot \frac{d\sigma}{dT}. \tag{30}$$

$\sigma\omega = A$ ist nun in geeigneten elektrischen Variablen anzugeben. Dazu denken wir uns die Flüssigkeit durch eine Ebene in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird unendlich langsam so weit entfernt, dass die beiden getrennten Teile keine Kräfte mehr aufeinander ausüben[2]). Dadurch entstehen zwei neue Grenzflächen der Grösse ω und damit in jeder der beiden neuen Grenzflächen ein inneres Feld F. Die bei der Trennung pro Quadratzentimeter geleistete Arbeit A^* ist gleich dem doppelten Wert der Oberflächenspannung

$$A^* = 2\sigma\omega, \tag{31}$$

die geleistete mechanische Arbeit, die in der Entstehung des inneren Feldes F zum Ausdruck kommt, ist $\frac{nF\bar{m}}{2}$, also

$$\sigma = \frac{F \cdot \bar{m}}{4\omega} \cdot n \tag{32}$$

wenn n die Anzahl Teilchen bedeutet, die ω cm² bedecken. Zur Vereinfachung sei angenommen, dass die spontane Orientierung auf eine monomolekulare Oberflächenschicht beschränkt bleibt, was sicher nicht streng zutrifft. Ist ω 1 cm² gross, so bedeutet n die Anzahl Teilchen, die 1 cm² bedecken. Die Dichte in der Oberfläche sei ϱ und der Raum, den ein würfelförmig gedachtes Molekül vom Durchmesser d einnimmt, gleich d^3, dann ist die von $x = \frac{N}{M}$ Molekülen bedeckte monomolekulare Schicht $\frac{1}{\varrho d}$ cm², auf einem Quadratzentimeter liegen also $n = x \cdot \varrho \cdot d$ Moleküle. Für die Oberflächenspannung erhält man also

$$\sigma = \frac{F \cdot \varrho \cdot x \cdot \bar{m}}{4} \cdot d \tag{33}$$

---

[1]) Siehe unten S. 199.

[2]) Vgl. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 538.

oder wegen $\bar{m} = \frac{F}{\nu \varrho z}$

$$\sigma = \frac{F^2}{4\nu} d. \tag{34}$$

Die Dimension der Feldstärke ist $[l^{-1/2} m^{1/2} t^{-1}]$, so dass (34) die richtige Dimension $[m t^{-2}]$ ergibt. Zur Berechnung von σ ziehen wir die früher berechneten Werte für F^2 aus (26) und (27) heran. Bei grossem α und kleinem μ fanden wir

$$F^2 = \frac{45k}{\beta}\left(\alpha - \frac{1}{\nu \varrho z}\right)(T_z - T), \tag{35}$$

bei kleinem α und grossem μ

$$F^2 = \frac{15k^2}{\mu^2} \cdot \frac{T^2}{T_z}(T_z - T). \tag{36}$$

Dementsprechend ist

bei grossem α, kleinem μ: $\sigma = \frac{d}{4\nu} \frac{45k}{\beta}\left(\alpha - \frac{1}{\nu \varrho z}\right)(T_z - T)$, (37)

bei kleinem α, grossem μ: $\sigma = \frac{d}{4\nu} \frac{15k^2}{\mu^2} \frac{T^2}{T_z}(T_z - T)$. (38)

Formel (37) gibt das Eötvössche Gesetz

$$\sigma \cdot \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} = K(T_z - T)$$

wieder. Das Eötvössche Gesetz kann also nur bei Substanzen mit sehr kleinem Dipolmoment zutreffen. Tatsächlich hat die Eötvössche Konstante K nur bei den verflüssigten elementaren Gasen und den Substanzen ohne Dipolmoment, wie Kohlenoxyd, Siliciumtetrachlorid, Äthyläther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Anilin, Pyridin usw. einen temperaturunabhängigen Wert, der nahe bei 2·12 liegt. Leider lässt sich Gleichung (37) nicht zahlenmässig auswerten, da der absolute Wert von β unbekannt ist. Grössenordnungsmässig kann man β abschätzen. Es ist z. B. für CCl_4

$T_x = 556°$ abs., $\sigma = 25{\cdot}7$ bei $T = 293°$ abs., $\varrho = 1{\cdot}6$, $\alpha = 89 \cdot 10^{-24}$ (vgl. Tabelle 2). Daraus folgt $\beta = 1 \cdot 10^{-44} x$, wenn x die Dicke der monomolekularen Oberflächenschicht in Å. E. bedeutet. Gerade diese Grössenordnung ist zu erwarten, da β nach der Definition

$$\beta = (a_{11} - a_{22})^2 + (a_{22} - a_{33})^2 + (a_{33} - a_{11})^2$$

etwa die Grössenordnung von α^2 haben muss ($\alpha^2 = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-44}$).

Substanzen mit Dipolcharakter, wie Wasser, Alkohole, Fettsäuren usw. haben kleinere K-Werte, die überdies temperaturabhängig

sind. Für sie trifft Gleichung (38) zu. Hier ist σ zwar auch $(T_\varkappa - T)$ proportional, aber der Proportionalitätsfaktor

$$K' = \frac{d}{4\nu}\,\frac{15\,k^2}{\mu^2 T_\varkappa}\cdot T^2 \tag{39}$$

ist selbst temperaturabhängig. Wie weit diese Temperaturabhängigkeit richtig wiedergegeben wird, zeigt folgender Vergleich mit der Erfahrung. Für Wasser ist das Eötvössche K[1]) bei 300° abs. gleich 1·59, bei 430° abs. gleich 2·27. Es müsste also

$$\frac{K_{300}}{K_{430}} = \frac{300^2}{430^2}$$

sein. Statt 0·69 erhält man für dieses Verhältnis 0·50[2]). Für Äthylalkohol ist

$$K_{300°} = 1{\cdot}083 \qquad K_{330°} = 1{\cdot}172 \qquad K_{370°} = 1{\cdot}352,$$

daraus folgt $\frac{K_{300}}{K_{330}} = 0{\cdot}92$ statt 0·83 berechnet, $\frac{K_{330°}}{K_{370°}} = 0{\cdot}86$ statt 0·80 berechnet. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass in dem Eötvösschen K auch die von der Temperatur abhängige Dichte enthalten ist, die mit der Potenz $^2/_3$ eingeht und das Resultat noch verbessert.

Formel (38) gibt für die Grösse der Eötvösschen Konstanten

$$K = \frac{\sigma\cdot\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}}{T_\varkappa - T} = \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}\cdot\frac{d}{4\nu}\cdot\frac{15\,k^2}{\mu^2 T_\varkappa}\cdot T^2.$$

Für Wasser erhält man mit $M = 18$, $\varrho = 1$, $k = 1{\cdot}371\cdot 10^{-16}$, $T_\varkappa = 630°$ abs., $T = 300°$ abs., $\mu = 1{\cdot}8\cdot 10^{-18}$

$$K = 0{\cdot}12\cdot d\cdot 10^8,$$

wobei $d = x\cdot 10^{-8}$ cm die Dicke der Oberflächenschicht bedeutet. Der beobachtete Wert $K = 0{\cdot}9$ würde eine Schichtdicke von $7{\cdot}3\cdot 10^{-8}$ cm ergeben.

Die experimentellen Bestimmungen haben gezeigt, dass sich die anomalen K-Werte bei Dipolsubstanzen mit steigender Temperatur dem normalen Werte nähern. Mit wachsender Temperatur muss also

$$K = \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}\cdot\frac{d}{4\nu}\cdot\frac{15\,k^2}{\mu^2}\,\frac{T^2}{T_\varkappa}$$

[1]) Diese K-Werte beziehen sich auf das Doppelmolekül.

[2]) Übrigens gilt in diesem Falle die benutzte Formel nicht mehr streng. Wenn $T < {}^2/_3\,T_\varkappa$ ist, muss man statt der hier benutzten Näherung für $L(x)$ Glieder mit höheren Potenzen von x als der dritten hinzunehmen, was eine Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung, also eine Vergrösserung von $\frac{K_{300}}{K_{430}}$ (ber.) ergeben würde.

einem von der Natur der Flüssigkeit weitgehend unabhängigen Wert zustreben. Substituiert man für μ^2 den Wert $\frac{3kT_x}{\nu\varrho z}$, so ist

$$K = \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} \varrho z d \cdot \frac{5}{4} \frac{kT^2}{T_x^2},$$

beim kritischen Punkt ist daher

$$K_{\text{kr.}} = \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} \cdot \frac{5}{4} \cdot \varrho z d \cdot k.$$

Wegen $z d^3 = \frac{1}{\varrho}$ und $\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} = (N \cdot d^3)^{2/3}$ folgt der universelle Wert

$$K_{\text{kr.}} = \frac{5}{4} N^{2/3} \cdot k = 1{\cdot}157. \tag{40}$$

In Gleichung (38) ist auch die von Ramsay und Shields verbesserte Eötvössche Formel

$$\sigma \cdot \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} = K(T_x - \tau - T)$$

enthalten. τ ist eine Korrekturgrösse von rund 10°. Gleichung (26), aus der (39) hervorging, ist mit der zu Anfang (ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit) abgeleiteten Gleichung (12)

$$F^2 = \frac{k^2 \cdot T^2 \cdot 15}{\mu^2 \cdot \vartheta}(\vartheta - T)$$

identisch. Nur bezeichnet ϑ, wie auf S. 292 gezeigt wurde, nicht die wahre kritische Temperatur T_x, sondern eine um

$$\tau = \frac{\mu^2 \nu \varrho z}{3k} \cdot \frac{\nu \varrho z \alpha}{1 - \nu \varrho z \alpha}$$

Grad niedrigere Temperatur ϑ

$$\vartheta = T_x - \tau.$$

Hier tritt also auch eine Korrektionsgrösse τ auf. Allerdings scheinen die hiernach zu berechnenden τ-Werte etwas grösser zu sein als die experimentell bestimmten (vgl. S. 292). τ ist hier selbst als temperaturabhängig anzusehen, da das Quadrat der Dichte in der Nähe des kritischen Punktes stark abfällt. Dagegen ist ϑ gegen die Änderung von ϱ weniger empfindlich.

Die gesamte Oberflächenenergie und die spezifische Wärme der Oberfläche.

Die gesamte Oberflächenenergie ist nach (30), bezogen auf die Oberfläche $\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$

$$dU = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)\cdot\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}.$$

Bei Molekülen mit kleinem Dipolmoment ist dU nach (37) unabhängig von der Temperatur

$$dU = \frac{45}{4}\cdot\frac{dk}{\nu\beta}\cdot\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}\left(\alpha - \frac{1}{\nu\varrho z}\right). \tag{41}$$

Nach Bennett und Mitchell[1]) ist dU eine additive Eigenschaft für viele „normale" Substanzen, also solche, die nicht aus Dipolmolekülen bestehen. Das hat seinen Grund darin, dass die Polarisierbarkeit α einer Verbindung in Gleichung (41) sich additiv aus den Polarisierbarkeiten der das Molekül aufbauenden Molekülgruppen und Atome zusammensetzen lässt. Somit sind die von Bennett und Mitchell aufgefundenen Gesetzmässigkeiten nichts anderes als ein anderer Ausdruck des Koppschen Gesetzes über die Additivität des Molekularvolumens oder des Gesetzes der Additivität der Molekularrefraktion. Gemeinsam ist auch der konstitutive Einfluss (Äthersauerstoff wirkt anders als Karbonylsauerstoff, $C =$ Doppelbindung anders als Einfachbindung usw.).

Bei den Dipolsubstanzen ist dU nicht mehr von der Temperatur unabhängig, da $\frac{d\sigma}{dT}$ eine Funktion von T ist. Hier steigt dU, wie die Versuche zeigen und auch aus (38) folgt, stark mit der Temperatur an wegen

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{45\,d}{4\nu}\frac{k^2T^2}{\mu^2\cdot T_\varkappa}. \tag{42}$$

$T\frac{d\sigma}{dT}$ ist die pro Oberflächeneinheit berechnete latente Wärme der Oberfläche. Wegen des negativen Vorzeichens erfolgt Abkühlung bei Oberflächenvergrösserung. Daher hängt auch die spezifische Wärme einer anomalen Flüssigkeit von der Oberflächengrösse ab[2]). Die erwähnte Abkühlung ist der Entmagnetisierungswärme des α-Eisens unterhalb des Curie-Punktes, die sich auch im Verlauf der spezifischen Wärme des Eisens bemerkbar macht, analog[3]). Die latente Wärme der Oberfläche von Dipolflüssigkeiten lässt sich direkt, ohne den Umweg über die Oberflächenspannung, thermodynamisch aus der spontanen Orientierung ableiten. Am einfachsten geschieht dies mit Hilfe der Entropie η. Nach dem zweiten Hauptsatz ist, wenn

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 461 (1912).

[2]) Einstein, Ann. d. Physik **4**, 513 (1901).

[3]) Vgl. z. B. den Artikel von Debye in Marx, Handb. d. Radiol., Bd. 6, S. 747.

dU die Änderung der inneren Energie, δA die Leistung mechanischer Arbeit und $Q \cdot dT$ die bei Temperaturerhöhung um dT Grad aufgenommene Wärmemenge bedeutet,

$$Q \cdot dT = T d\eta = dU - \delta A$$

$$d\eta = \frac{dU}{T} - \frac{\delta A}{T}.$$

Die Polarisation P denken wir uns zunächst durch ein äusseres Feld H

$$H = F - \nu P \tag{43}$$

hervorgebracht, wobei F die innere Feldstärke bedeutet. Für δA setzen wir[1]) den Wert $H dP$:

$$d\eta = \frac{dU}{T} - \frac{H}{T} dP.$$

Die Zustandsvariablen sind T und P:

$$d\eta = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial P} - \frac{H}{T}\right) dP. \tag{44}$$

Dabei ist H als Funktion von P und T anzusehen. Die linke Seite von (44) ist ein totales Differential, also folgt rechts

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T=\text{const.}} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial P} - \frac{H}{T}\right)_{P=\text{const.}}$$

oder

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial P} + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T}\right)_{P=\text{const.}},$$

d. h.

$$\frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial P} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T}\right)_{P=\text{const.}}. \tag{45}$$

Nach (8a) ist:

$$\frac{\mathfrak{m}}{\mu} = L\left(\frac{\mu F}{kT}\right), \quad (L = \text{Langevinsche Funktion}),$$

also

$$\frac{\mu F}{kT} = \varphi\left(\frac{\mathfrak{m}}{\mu}\right),$$

oder

$$F = \frac{kT}{\mu}\varphi\left(\frac{\mathfrak{m}}{\mu}\right)$$

und nach (43)

$$H = \frac{kT}{\mu}\varphi\left(\frac{\mathfrak{m}}{\mu}\right) - \nu P.$$

Setzt man dies in (45) ein, so erhält man durch Differentiation:

$$\frac{\partial U}{\partial P} = -\nu P.$$

---

[1]) Vgl. Debye in Marx, Handb. der Radiol., Bd. 6, S. 744.

Diesen Wert kann man in (44) einsetzen:

$$d\eta = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}dT - \frac{H+\nu P}{T}dP,$$

da gar kein äusseres Feld wirkt, ist $H = 0$ und

$$Td\eta = QdT = \frac{\partial U}{\partial T}dT - \nu P dP = \frac{\partial U}{\partial T}dT - \frac{\nu}{2}d(P^2).$$

Pro Grad Temperaturerhöhung wird also die Wärmemenge:

$$Q = \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\nu}{2}\frac{d}{dT}(P^2)$$

aufgenommen. Der von der spontanen Orientierung herrührende Anteil der spezifischen Wärme ist also:

$$Q_\omega = -\frac{\nu}{2}\frac{d}{dT}(P^2) = -\frac{1}{2\nu}\frac{d}{dT}(F^2),$$

oder mit

$$F^2 = \frac{15k^2T^2}{\mu^2 T_x}(T_x - T)$$

$$Q_\omega = \frac{45}{2}\frac{k^2T^2}{\mu^2 T_x}. \tag{46}$$

Andererseits folgt aus der gesamten Oberflächenenergie

$$dU_\omega = \omega\sigma - T\omega\frac{d\sigma}{dT}$$

für die spezifische Wärme der Oberfläche nach (39)

$$Q_\omega = \frac{dU_\omega}{dT} = -T\omega\frac{d^2\sigma}{dT^2} = \frac{45}{2}\cdot\frac{k^2T^2}{\mu^2 T_x}\cdot d, \tag{47}$$

also ein mit (46) übereinstimmender Wert, nur ist die spezifische Wärme in (47) auf die Oberflächeneinheit bezogen, in (46) auf die Oberflächenschicht.

Weit entfernt davon, eine vollständige Theorie zu geben, können die vorstehenden Rechnungen nur als ein erster Ansatz dazu angesehen werden. Immerhin ist es bemerkenswert, dass trotz der starken Idealisierung des Problems die Oberflächenspannung durch eine den Beobachtungen angenähert gerecht werdende Temperaturfunktion dargestellt wird. Im einzelnen wird eine strengere Theorie folgende Verallgemeinerungen berücksichtigen: 1. Die gegenseitige Beeinflussung der in der Oberflächenschicht liegenden Moleküle. 2. Den Abfall der Richtwirkung mit der Entfernung von der Oberfläche. 3. Die Rückwirkung des Feldes auf die Dichte (Elektrostriktionseffekt). 4. Die Schwarmbildung in der Oberfläche. 5. Die Veränderlichkeit der Konstanten des inneren Feldes mit der Feldstärke.

Zusammenfassung.

Die Langevin-Weisssche Theorie des inneren Feldes wird auf die spontane Orientierung von Molekülen in dielektrischen Flüssigkeitsoberflächen übertragen. Daraus ergibt sich die spezifische Polarisation der Oberfläche. Die Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes ist für Flüssigkeiten mit grossen oder verschwindend kleinen Dipolmomenten je nach der Grösse der Polarisierbarkeit verschieden. Aus den kritischen Daten kann die Grösse von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten abgeschätzt werden. Bei Nichtdipolsubstanzen steigt die Polarisierbarkeit mit der kritischen Temperatur linear an. Die als freie Oberflächenenergie pro Flächeneinheit berechnete Oberflächenspannung ergibt im Grenzfall sehr kleiner Dipolmomente die Eötvössche Formel, im allgemeinen Fall eine Temperaturabhängigkeit des Eötvösschen K, welche die Beochtungen einigermassen zahlenmässig richtig wiedergibt. Mit steigender Temperatur nähert sich K bei den „anomalen" Substanzen einem universellen Wert. Die gesamte Oberflächenenergie ist bei Stoffen mit sehr kleinem Dipolmoment von der Temperatur unabhängig und — in Übereinstimmung mit den bei den „normalen" Substanzen gefundenen Regelmässigkeiten — eine additive Eigenschaft der Komponenten. Oberflächen von Dipolflüssigkeiten besitzen eine spezifische Wärme, die ihr Analogen in dem magnetischen Anteil der spezifischen Wärme ferromagnetischer Körper hat.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danke ich für die mir gewährte Hilfe.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
Juli 1926.

Koagulierende Wirkung gleichwertiger Ionen und ihre Radiengrössen.

Adsorptionswärme von Elektrolyten.

Von

H. Lachs und **Felix Lachman.**

(Eingegangen am 6. 6. 26.)

I.

Gleichwertige Ionen von verschiedenem chemischen Charakter, wie z. B. K'- und Ag'-Ionen weisen verschiedene Koagulationswerte auf. Aber auch Ionen ähnlicher Art, wie die z. B. der Alkali- bzw. der Erdalkalimetalle benehmen sich als Koagulatoren, wie bekannt, verschieden[1]). In jedem Falle ist die Adsorbierbarkeit desjenigen Ions massgebend, das ein entgegengesetztes Vorzeichen trägt, wie die Kolloidteilchen. Die Versuche von Osaka[2]) und von Odén[3]) haben in der Tat gezeigt, dass die Unterschiede in der Adsorption der Kationen der Alkali- bzw. der Erdalkalireihen durch Kohle, wenn sie auch nicht gross sind, so doch so merklich, dass man sie messen kann. Erfahrungsgemäss kann man qualitativ dasselbe Verhalten auch auf andere in Betracht kommenden Adsorbentien übertragen und Gleiches für die Ultramikronen annehmen.

Trotz verschiedener Angaben haben wir es in Anbetracht mancher sich darbietender Beziehungen nicht für unnötig gehalten, die koagulierende Wirkung chemisch nahe verwandter, gleichwertiger Ionen nachzuprüfen und zwar an zwei hydrophoben Solen, nämlich am Berlinerblauhydrosole und an dem wenig bekannten Antimonsäurehydrosole.

Wir haben auch die Verhältnisse in den Adsorptionswärmen der Salze der Alkalimetalle ermittelt. In Zusammenhang mit den Daten

[1]) Freundlich und Leonhardt, Kolloidchem. Beihefte **7**, 195 (1915); Gallay, Kolloidchem. Beihefte **21**, 478 (1925); siehe auch Weimarn und Malyschew, Kolloidzeitschr. **8**, 216 (1911).

[2]) Osaka, Mem. Coll. Sc., Kyoto **1**, Nr. 6 (1915), zitiert nach Svedberg, Colloid Chemistry, S. 176 (1924).

[3]) Odén und Andersson, Journ. Phys. Chem. **25**, 311 (1921); Odén und Langelius, Journ. Phys. Chem. **25**, 385 (1921).

über Grösse und Hydratationswärme der Ionen haben sich Beziehungen dargeboten, die die Unterschiede in der Adsorption und auch koagulierender Wirkung nahe verwandter Ionen verständlich machen.

II.

Das Berlinerblausol wurde hergestellt nach dem von Zsigmondy[1] in seinem Lehrbuche unter „Reaktion *a*" beschriebenen Verfahren. Man liess zu einer verdünnten (0·2%igen) wässrigen Kaliumferrocyanidlösung eine ebenfalls verdünnte (etwa 0·5%ige) frisch bereitete Ferrichloridlösung unter stetigem Umschütteln zufliessen; die Menge der letzteren Lösung wählte man um 1% kleiner als die zur vollständigen Flockung erforderliche. Dieses Sol hatte eine tiefblaue Farbe und war monatelang unverändert haltbar. Die Ladung der kolloiden Teilchen war negativ. Wir dürfen nach dem Vorgang von Zsigmondy annehmen, dass das aufladende Ion das Ferrocyanion war; dann wäre für die Granula eine Zusammensetzung $\boxed{\text{Berlinerblau}}\ FeCy_6'''''$ anzunehmen. Falls aber das Anion des intermediär gebildeten Ferrikaliumferrocyanids aufladend wirkte, wäre sie: $\boxed{\text{Berlinerblau}}\ FeCy_6Fe'$. Ausser den Berlinerblaumizellen, denen wir also einen komplizierten Bau zuschreiben dürfen, befinden sich im Sol $H^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$-, $FeCy_6'''''$-, $FeCy_6Fe'$-, Cl'-Ionen und $Fe(OH)_3$ bzw. Fe_2O_3-Molekeln; manche sogar in messbaren Konzentrationen.

Um das Hydrosol der Antimonsäure herzustellen, unterwirft man nach Glixelli und Frl. Deniszczuk[2] wässerige Lösung von Antimonpentachlorid, in der natürlich eine weitgehende Hydrolyse stattgefunden hat, einer Dialyse, die man solange fortsetzt, bis das Aussenwasser keine merkliche Chlorionreaktion aufweist. Das so erhaltene Sol ist in höheren Konzentrationen milchweiss mit einem Stich ins Blaue. Es lässt sich durch vorsichtiges Eindampfen konzentrieren, wodurch man sogar 30%ige Sole erhalten kann. Dieselben sind — besonders wenn sie am kühlen Orte aufbewahrt werden — einige Monate beständig und bilden, mit Wasser verdünnt, Sole beliebiger Konzentration. Das Antimonsäurehydrosol enthält ausser den kolloidgelösten Teilchen Antimonsäure in amikroskopischer Verteilung, sowie auch vereinzelt gröbere suspendierte Teilchen; es ist ein typisches Polydispersoid. Nichtsdestoweniger bildet es ein einfaches System besonders im Vergleich mit dem Berlinerblauhydrosol: ausser

[1] Lehrb. d. Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 299.

[2] Glixelli und Frl. Deniszczuk, Compt. rend. **182**, 521 (1926).

den negativ durch die Antimonationen SbO_4''' geladenen Mizellen befindet sich im Sol nur eine verschwindend kleine Anzahl von Cl'- und H'-Ionen. Unser Stammsol war ein hochprozentiges, dickflüssiges Antimonsäurehydrosol[1]). Die jeweils durch Verdünnung mit Wasser frisch bereiteten Sole (etwa 0·3 %ig) wurden zentrifugiert, wodurch die gröberen Teilchen ausgeschieden wurden. Sämtliche Koagulationsversuche wurden darauf innerhalb 6 Stunden angestellt und ausgeführt.

Die zur Koagulation dienenden Reagiergläser (9 cm lang und 9 mm inneren Durchmessers) wurden vor jedem Versuche wie üblich sorgfältig gereinigt, gewaschen, zuletzt gedämpft und getrocknet. Die Koagulationsversuche wurden auf folgende Weise ausgeführt. Man füllte in die Reagiergläser je 1 cm³ Elektrolytlösung bestimmter Konzentration (die man durch Mischung von Elektrolytstammlösungen mit destilliertem Wasser erhielt). Darauf wurde 1 cm³ des zu untersuchenden Sols zugefügt, das Reagierglas mit Gummistopfen verschlossen und der Inhalt durch Umdrehen durchgemischt. Als Koagulationskennzeichen diente uns entweder eine merkliche Trübung nach fünf Minuten oder vollständige Flockung nach zwei Stunden. Wir stellten fest, dass die nach der ersten Methode bestimmten Koagulationswerte mit denjenigen, die uns die andere Methode darbot, innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmten[2]). Da das Konzentrationsintervall zwischen je zwei Reagiergläsern $= \sqrt[3]{2} = 1{\cdot}26$ war, so zogen wir es vor, die Aufmerksamkeit in erster Linie auf die Zweistundenwerte zu richten, um so mehr als das Trübwerden nicht immer eindeutig festzustellen war. In den Tabellen sind in einigen Fällen die Fünfminutenwerte in Klammern angegeben worden. Es wurde alle Mühe gegeben, um mit möglichst reinen Elektrolyten zu arbeiten.

In den folgenden Tabellen sind die Koagulationswerte in Millimol/Liter Endkonzentration angegeben.

Tabelle 1. Berlinerblauhydrosol.

A. Nitrate der Alkalimetalle:

$LiNO_3$	KNO_3	$CsNO_3$	Kontrollversuch mit KNO_3
130 (180)	40 (50)	7 (7)	40

[1]) Dieses Präparat wurde uns von Herrn St. Glixelli freundlichst zur Verfügung gestellt.

[2]) Freundlich und Zeh, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 65 (1924).

B. Sulfate der Alkalimetalle:

$\frac{1}{2}$ Li_2SO_4	$\frac{1}{2}$ K_2SO_4	$\frac{1}{2}$ Cs_2SO_4	Kontrollversuch mit KNO_3
etwa 1000	72 (113)	7 (9)	40

C. Nitrate der Erdalkalimetalle:

$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	Kontrollversuch mit KNO_3
5·7	4·5	2·9	1·1	80 (neues Sol)

Tabelle 2. Antimonsäurehydrosol.

A. Nitrate der Alkalimetalle:

$LiNO_3$	KNO_3	$CsNO_3$	Kontrollversuch mit KNO_3
56 (65)	11 (12)	5·6 (9)	11

B. Sulfate der Alkalimetalle:

$\frac{1}{2}$ Li_2SO_4	$\frac{1}{2}$ K_2SO_4	$\frac{1}{2}$ Cs_2SO_4	Kontrollversuch mit KNO_3
90 (110)	14 (18)	6 (9)	11

C. Nitrate der Erdalkalimetalle:

$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	Kontrollversuch mit KNO_3
0·90	0·90	0·72	19 (neues Sol)

D. Kaliumsalze:

$^1/_2 K_2SO_4$	KCl	KBr	KI	KNO_3	$KCNS$	Kontrollversuch mit KNO_3
14	13·5	13·5	13·5	11	8	11

Wie wir sehen, steigt in allen Versuchen das Koagulationsvermögen der Kationen der Alkali- bzw. der Erdalkalireihe von *Li* bis *Cs*, bzw. von *Mg* bis *Ba*. Die Unterschiede sind bedeutend kleiner bei den zweiwertigen als bei den einwertigen Kationen. Dies ist in Übereinstimmung mit den früheren Angaben. Es ist auffallend, dass trotz der komplizierten Zusammensetzung des Berlinerblauhydrosols die Reihenfolge der Wirksamkeit doch nicht gestört wird, was dafür spricht, dass die chemische Natur der aufladenden Ionen auch hier nicht zur

Geltung kommt. Was die Anionenwirkung anbelangt, so entnehmen wir, dass die Sulfate einen grösseren Koagulationswert aufweisen, als die Nitrate, was durch die bekannte kleinere Adsorbierbarkeit der Sulfationen zu erklären ist. In der Tat, je weniger das Anion durch ein negativ geladenes Kolloid adsorbiert wird, desto grösser müsste die Kationenkonzentration sein, die zur Koagulation führen könnte. Wir sehen es ebenfalls in erster Annäherung in der Tabelle 2, D.

III.

Im Anschluss an einige Beziehungen, über die unten die Rede sein wird, sind mit Lösungen einiger der zur Koagulation benutzten Elektrolyte Messungen der Adsorptionswärme durchgeführt worden.

Wir wählten als Adsorbens Tierblutkohle Merck (Carbo medicinalis), die ja auch Odén[1]) in seinen Adsorptionsversuchen angewandt hatte. Es standen uns zwei Präparate (Blutkohle I und II) zur Verfügung, die sich hinsichtlich ihrer Aktivität unterschieden. Da die Vorversuche auf eine sehr grosse Benetzungswärme der Kohle hinwiesen, die die Adsorptionswärme verdecken könnte, wurden sämtliche Messungen stets unter Anwendung bereits mit Wasser benetzter Kohle durchgeführt (5 g Blutkohle wurden mit 10 bzw. 20 g Wasser übergossen und gut durchgerührt). Kontrollversuche wiesen unter diesen Umständen auf vollständige Benetzung der Kohle hin. Die Verdünnungswärme erwies sich als praktisch gleich null.

Die Versuche wurden in einem adiabatischen Kalorimeter nach Swientoslawski[2]) isothermisch durchgeführt, wobei die Temperatur des Wassermantels (3000 g Wasser) bis auf 0·01° konstant und um 0·10° höher als die Anfangstemperatur des eigentlichen kalorimetrischen Systems gehalten wurde. Das kalorimetrische Gefäss, der Rührer und der Adsorbensbehälter waren aus Glas. Die Temperaturen wurden an einem in 0·01° geteilten Beckmannschen Thermometer mittels einer Lupe bis zu 0·001° abgelesen. Das kalorimetrische Gefäss war mit einem aus Karton und Filz bestehenden Deckel bedeckt, welcher mit drei Öffnungen für den Rührer, den Adsorbensbehälter und das Thermometer versehen war. Der Rührer wurde durch einen Gleichstrommotor in Bewegung gesetzt, den eine Akkumulatorenbatterie von grosser Kapazität speiste; somit blieb die Tourenzahl[3]) des Rührers innerhalb enger Grenzen konstant und gross genug, um eine rasche gleichmässige Ver-

[1]) Odén, loc. cit.
[2]) Swientoslawski, Roczniki Chemji **1**, 157 (1921).
[3]) Etwa 180 in der Minute.

teilung der entstehenden Wärme zu verschaffen. Beim Ingangsetzen des Versuches (Hauptperiode) wurde der Adsorbensbehälter, der aus sehr dünn geblasenem Glase bestand, zerschlagen[1]).

Der Verlauf des kalorimetrischen Prozesses ist z. B. aus folgenden Versuchsprotokollen zu ersehen, wo Δt der Temperaturzuwachs, Σv die Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung und Q die Adsorptionswärme bedeutet.

Versuch 37. Kohle II.

Im Adsorbensbehälter: 5 g Kohle + 20 g Wasser. Im Kalorimeter: 130 cm³ 0·268 molare $LiNO_3$-Lösung. Wasserwert[2]) = 167 cal.

Vorperiode		Haupt- und Nachperiode					
0	3·189	0	3·179				
1	3·188	1	3·190	11	3·227	21	3·222
2	3·188	2	3·218	12	3·227	22	3·222
3	3·188	3	3·227				
4	3·187	4	3·228	13	3·226		
5	3·187	5	3·229	14	3·226		
6	3·188	6	3·228	15	3·225		
7	3·187	7	3·227	16	3·224		
8	3·186	8	3·227	17	3·224		
9	3·185	9	3·227	18	3·224		
10	3·185	10	3·227	19	3·223		
				20	3·223		

$\Delta t + \Sigma v = 0{\cdot}048 + 0{\cdot}006 = 0{\cdot}054°$; $Q = 167 \cdot 0{\cdot}054 = 9{\cdot}0$ cal.

Versuch 32. Kohle II.

Im Adsorbensbehälter: 5 g Kohle + 20 g Wasser. Im Kalorimeter: 130 cm³ 0·268 molare Kaliumnitratlösung. Wasserwert = 167 cal.

Vorperiode		Haupt- und Nachperiode							
0	2·747	0	2·747						
1	2·747	1	2·780	11	2·820	21	2·818	31	2·816
2	2·747	2	2·810	12	2·820	22	2·817	32	2·813
3	2·746	3	2·813	13	2·819	23	2·816	33	2·815
4	2·747	4	2·815	14	2·820	24	2·817	34	2·815
5	2·747	5	2·816	15	2·819	25	2·817	35	2·813
6	2·747	6	2·818	16	2·819	26	2·817	36	2·814
7	2·748	7	2·818	17	2·820	27	2·816	37	2·813
8	2·747	8	2·819			28	2·817	38	2·813
9	2·747	9	2·819	18	2·818	29	2·816	39	2·814
10	2·747	10	2·819	19	2·817	30	2·814		
				20	2·817				

$\Delta t + \Sigma v = 0{\cdot}073 + 0{\cdot}005 = 0{\cdot}078°$; $Q = 167 \cdot 0{\cdot}078 = 12{\cdot}8$ cal.

[1]) Für manche technische Winke bei Ausführung dieser Versuche sind wir Fräulein Ing. H. Starczewska verpflichtet.

[2]) Lösung: $1 \cdot 150 = 150$; Glas: $0{\cdot}2 \cdot 70 = 14$; Kohle: $0{\cdot}2 \cdot 5 = 1$; Beckmann-Thermometer = 2. Zusammen = 167 cal.

Versuch 27. Kohle II.

Im Adsorbensbehälter: 5 g Kohle + 20 g Wasser. Im Kalorimeter: 130 cm³ 0·268 molare Cäsiumnitratlösung. Wasserwert = 167 cal.

Vorperiode						Haupt- und Nachperiode					
0	1·902					0	1·920				
1	1·903	11	1·909	21	1·914	1	1·990	11	2·038		
2	1·903	12	1·908	22	1·915	2	2·016	12	2·039		
3	1·904	13	1·909	23	1·915	3	2·032	13	2·038		
4	1·905	14	1·910	24	1·916	4	2·038	14	2·037	30	2·033
5	1·906	15	1·910	25	1·917	5	2·038	15	2·039		
6	1·906	16	1·910	26	1·918	6	2·038	16	2·038		
7	1·907	17	1·911	27	1·918	7	2·038	17	2·039		
8	1·907	18	1·911	28	1·918	8	2·038	18	2·038	40	2·023
9	1·907	19	1·912	29	1·919	9	2·038	19	2·037		
10	1·908	20	1·911	30	1·920	10	2·039	20	2·038		

$\Delta t + \Sigma v = 0{\cdot}118°$; $Q = 167 \cdot 0{\cdot}118 = 19{\cdot}7$ cal.

Aus obigen Daten geht hervor, dass die Entwicklung der Adsorptionswärme erst nach 6 bis 8 Minuten als vollständig beendigt anzusehen ist, obwohl bereits nach 1 bis 2 Minuten etwa 90 bis 95% von ihr zur Geltung kommt.

Die einzelnen Werte haben sich unter unseren Bedingungen im ungünstigsten Falle innerhalb 11% reproduzieren lassen. Die folgende Tabelle enthält die auf 5 g Blutkohle sich beziehenden Mittelwerte von verschiedenen Messungen der Adsorptionswärme:

Kohle I. Benetzungswärme: 6·0 cal./g.

Elektrolyte	Anfangskonzentration Millimol	Adsorptionswärme cal.
$LiNO_3$	250	6·4 ± 0·4
$NaNO_3$	300	8·5 ± 0·2
$CsNO_3$	250	14·4

Kohle II. Benetzungswärme: 8·4 cal./g.

Elektrolyte	Anfangskonzentration Millimol	Adsorptionswärme cal.
$LiNO_3$	232	9·0 ± 0·0
KNO_3	232	12·9 ± 0·7
$CsNO_3$	232	19·7

Um die Adsorptionswärme pro Mol adsorbierter Substanz zu berechnen, setzen wir voraus, dass die durch unsere Kohlen adsorbierten Mengen denjenigen von Odén auf optischem Wege (Interferometer nach Rayleigh-Löwe) ermittelten proportional sind. Besonders der Umstand, dass, wie schon bemerkt, Odén mit Kohle derselben Art seine Versuche ausgeführt hatte, berechtigt zu dieser Annahme. Wir erhalten somit folgende Zahlen:

Kohle I. Benetzungswärme: 6·0 cal./g.

Elektrolyte	Totale Adsorptionswärme in cal.	Adsorptionswärme pro 1 g Kohle in cal.	Adsorbierte Mengen pro 1 g Kohle in Millimol ber. nach Odén	Adsorptionswärme pro 1 Mol in kcal., relat. Werte
$LiNO_3$	6·4	1·28	0·214	*5·98*
$NaNO_3$	8·5	1·70	0·270	*6·30*
$CsNO_3$	14·4	2·88	0·354	*8·14*

Kohle II. Benetzungswärme: 8·4 cal./g.

Elektrolyte	Totale Adsorptionswärme in cal.	Adsorptionswärme pro 1 g Kohle in cal.	Adsorbierte Mengen pro 1 g Kohle in Millimol ber. nach Odén	Adsorptionswärme pro 1 Mol in kcal., relat. Werte
$LiNO_3$	9·0	1·80	0·202	*8·90*
KNO_3	12·9	2·58	0·248	*10·40*
$CsNO_3$	19·7	3·94	0·336	*11·72*

Die Adsorptionswärme pro Mol adsorbierter Substanz wächst, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, in der Reihe von Lithium- bis Cäsiumnitrat und ist als Summe der Wärmetönung, welche die Adsorption von Kation und Anion begleitet, zu verstehen. Bei den entsprechenden Elektrolyten mit anderen Säureresten müsste man auf Grund bekannter Tatsachen dieselbe Reihenfolge erwarten. Der Absolutwert der Adsorptionswärme, für ein gegebenes Grammion Kation berechnet, dürfte, für den Fall, dass der betrachtete Prozess von genau additivem Charakter ist, unabhängig von der Natur des Säurerestes sein. Es ergibt sich also, dass auch in bezug auf Adsorptionswärme die bekannte lyotrope Reihe der gleichwertigen, chemisch verwandten Kationen $Li < Na$, $K < (Rb) < Cs$ zutage tritt.

In obigen Fällen haben wir es mit einer polaren Adsorption zu tun, und die kleinen Mengen der adsorbierten Substanzen würden

darauf hindeuten, dass es sich nicht um eine Austauschadsorption, sondern um eine anziehende Wirkung des die Kohle negativ aufladenden Bestandteils handelt.

Wir können im allgemeinen diese Schlüsse auch auf andere Adsorbentien übertragen, die sich den genannten Adsorptiven gegenüber ähnlich verhalten, nur können selbstverständlich die Wärmeeffekte, die die Adsorption begleiten, verschieden sein.

Dasselbe wird wahrscheinlich auch für die Koagulationswärme gelten, denn die Wärmetönung, die bei der Flockung hervortritt, zu allererst Adsorptionswärme ist.

IV.

Um die verschiedene koagulierende Wirkung der Ionen verständlich zu machen, führt Mukherjee[1]) die verschiedene Adsorbierbarkeit von nahe verwandten, gleichwertigen Ionen auf Unterschiede in ihrer Beweglichkeit zurück. Die festgebundenen, die Ultramikronen aufladenden Ionen üben auf die in Lösung sich befindenden Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen eine elektrische Anziehung aus. Die einmal auf dieser Weise auf die Oberfläche der Ultramikronen gelangten Ionen werden nach Mukherjee nur dann auf ihr dauernd angelagert bleiben und sich nicht frei bewegen können, wenn ihre kinetische Energie unterhalb des Wertes $U_{\text{Lösung}}$ bleibt, der notwendig ist, um das Ion von dem entgegengesetzt geladenen Punkte der Oberfläche zu trennen. Dieser Wert lässt sich aus der Gleichung

$$U_{\text{Lösung}} = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot E^2}{D(r_1 + r_2)}$$

berechnen, wo N_1 — die Wertigkeit und r_1 — der Radius des aufladenden Ions, N_2 — die Wertigkeit und r_2 — der Radius der in Lösung sich befindenden Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen, E — die Elektronenladung, $r_1 + r_2$ — der Abstand der Ionenmittelpunkte in ihrer kleinsten Entfernung, endlich D — die Dielektrizitätskonstante des Wassers ist.

Nun ist aber zu beachten, dass nach den Untersuchungen von Born[2]) der Radius der Ionen der Alkalimetalle in der Reihenfolge wächst: $Li < Na < K < Rb < Cs$. Der Wert von $U_{\text{Lösung}}$ d. h. die Adsorptionsarbeit bzw. die ihr äquivalente Adsorptionswärme müsste nach der obigen Gleichung mit steigendem r_2, also in der Reihe von

[1]) Mukherjee, Phil. Mag. **44**, 321 (1922).
[2]) Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 221 (1920).

Li bis *Cs* fallen, was, wie wir sahen, den Tatsachen gänzlich widerspricht. Übrigens weckt die Annahme von Mukherjee insofern aus theoretischen Gründen Bedenken[1]), dass für die Adsorption als einen Gleichgewichtszustand die Beweglichkeit der Ionen nicht massgebend sein kann.

Auf einem anderen Wege können wir aber zu einer Erklärung gelangen, die mit der Erfahrung in Übereinstimmung steht. Unabhängig von diesen oder jenen Vorstellungen über das Wesen der Kräfte, welche bei der Adsorption in Spiel treten, ist es nämlich leicht einzusehen, dass für die verschiedene Adsorbierbarkeit von Ionen ähnlicher Art die Unterschiede in den Hydratationswärmen bestimmend sein dürften[2]).

Je nach der Struktur der Ultramikronen erfolgt die der Koagulation vorausgehende Adsorption der Ionen, unter vollständiger oder teilweiser Dehydratation. Die darauf sich beziehenden Vorstellungen von Fajans[3]) lassen sich auch auf andere Fälle übertragen. Fasst man im allgemeinen die Hydratation der Ionen als eine Ausbildung von polarisierten aus Dipolen bestehenden Wasserhüllen auf, welcher Vorgang von einer bestimmten Wärmetönung begleitet wird, so muss man erwarten, dass die Dehydratation einen Aufwand von Energie verlangt. Die Adsorption der verschiedenen Ionen dürfte also durch die Grösse der Hydratationswärme beeinflusst werden. In diesem Sinne ist also in bezug auf Adsorption das Verhalten der hydratisierten und dehydratisierten Ionen in Lösung nicht als gleich zu betrachten: vorzugsweise werden es die letzteren sein, die unter sonst gleichen Bedingungen adsorbiert werden. In der Wirklichkeit wird aber in einer nicht sehr konzentrierten Lösung die Menge dehydratisierter Ionen verschwindend klein sein.

Der Wert der Hydratationswärmen[4]) der Ionen fällt in der Reihe der Alkalimetalle

Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	
120	92	72	68	62	kcal./Grammion

[1]) Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, S. 200, 5. Aufl. (1925).

[2]) Dies ist in unserem Falle vielleicht ein genauerer Ausdruck des Gedankens der Freundlichschen Theorie, dass die Anziehung zwischen Adsorbens und den verschiedenen Adsorptiven einen wenig spezifischen Charakter trägt, dass dagegen sehr verschieden die Anziehung zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel ist, also die Arbeit, die man aufwenden muss, um das Adsorptiv von der Grenzfläche ins Innere des Lösungsmittels zu bringen [siehe z. B. Freundlich, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 505 (1921)].

[3]) Fajans und K. von Beckerath, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 478 (1921); vgl. auch Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, S. 198, 5. Aufl. (1925).

[4]) Fajans, Naturwissenschaften **9**, 731 (1921). Die obigen Zahlen, die etwas niedriger sind als die früher angegebenen, verdanken wir einer Privatmitteilung von K. Fajans.

von *Li*- bis *Cs*-Ion, und in der Reihe der Erdalkalimetalle

Mg	*Ca*	*Sr*	*Ba*
455	345	316	290 kcal./Grammion

von *Mg*- bis *Ba*-Ion. In derselben Reihe wächst die Adsorbierbarkeit und die koagulierende Wirkung der Ionen.

Nun können wir die Adsorption mit den theoretisch besser beherrschten Erscheinungen der Kristallisation vergleichen. Für den Fall der Kristallisation eines Salzes[1]) gilt für die Kristallisationswärme aus Lösung der Ausdruck $(-L) = U - W$ wo L die Lösungswärme, $U = K \cdot \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot E^2}{r_1 + r_2}$ — die Gitterenergie, d. h. die Kristallisationswärme der gasförmigen Ionen, r_1 und r_2 die Radien, N_1 und N_2 die Wertigkeiten des Anions und Kations, W die Summe der Hydratationswärmen von Anion und Kation bedeuten. Analog lässt sich auch, dem Gedankengange von Fajans[2]) folgend, die Adsorptionsenergie d. h. die Adsorptionswärme in Lösung ($U_{\text{Lösung}}$) als Differenz der Adsorptionswärme der Ionen im Vacuum (U_{Vacuum}) und ihrer Hydratationswärme W ausdrücken, also $U_{\text{Lösung}} = U_{\text{Vacuum}} - W$.

Fajans setzt[3]) die erste Grösse gleich $\frac{K_1}{r_1 + r_2}$, wo K_1 gegebenenfalls eine Konstante, r_1 und r_2 Radien des aufladenden bzw. des adsorbierten entladenden Ions sind; W soll nach Born[4]) in erster Annäherung gleich $\frac{K_2}{r_2}$ gesetzt werden können und die Dielektrizitätskonstante implicite einbegreifen. Wenn wir also K_1, r_1 und K_2 als konstant annehmen, so wird

$$U_{\text{Lösung}} = \frac{K_1}{r_1 + r_2} - \frac{K_2}{r_2} = f(r_2).$$

Daraus folgt, dass

$$f'(r_2) = -\frac{K_1}{(r_1 + r_2)^2} + \frac{K_2}{r_2^2} = \frac{K_2(r_1 + r_2)^2 - K_1 r_2^2}{r_2^2(r_1 + r_2)^2}$$

Es ist einleuchtend, dass unter den vorhandenen Umständen die letzte Grösse positiv ist. Mit anderen Worten, obgleich die beiden Grössen $\frac{K_1}{r_1 + r_2}$ und $\frac{K_2}{r_2}$ mit steigendem Ionenradius r_2 fallen, wird ihre Differenz mit steigendem r_2 immer positiver, d. h. die Adsorptionswärme in

[1]) Fajans, Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 549, 709 (1919); Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 337 (1925).

[2]) Naturwissenschaften **9**, 732 (1921).

[3]) Einer Privatmitteilung zufolge.

[4]) Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 47 (1920).

Lösung müsste in der Ionenreihe $Li^{\cdot} \ldots Cs^{\cdot}$ sowie $Mg^{\cdot\cdot} \ldots Ba^{\cdot\cdot}$ wachsen. Wie wir sehen, stimmt diese Auffassung mit unseren Erfahrungen gut überein.

Zusammenfassung.

Der Koagulation lyophober Sole geht eine Adsorption desjenigen Ions voraus, das ein entgegengesetztes Vorzeichen trägt, wie die Kolloidteilchen. Diese Adsorption wird von einer Dehydratation der Ionen begleitet. Der Grad dieser Dehydratation hängt, unter sonst gleichen Umständen, für verwandte Ionen von der Hydratationswärme ab. Da diese in der Reihe der Ionen der Alkalimetalle von $Li^{\cdot}$ bis $Cs^{\cdot}$ und in der der Erdalkalimetalle von $Mg^{\cdot\cdot}$ bis $Ba^{\cdot\cdot}$ abnimmt und der Stärke der Hydratation symbat ist, so ist einleuchtend, dass in dieser Richtung die Adsorbierbarkeit und die koagulierende Wirkung wächst. In diesem Sinne verhalten sich bekanntlich verschiedene lyophoben Sole; so auch die von uns näher untersuchten Sole des Berlinerblaus und der Antimonsäure.

Will man in dem Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Hydratationswärme genauere Einsicht erlangen, so muss man beachten, dass die Adsorptionsarbeit bzw. die ihr äquivalente Adsorptionswärme in Lösung als kleine Differenz zweier grossen Grössen aufgefasst werden kann, nämlich der Adsorptionswärme im Vacuum und der Hydratationswärme. Die erste dieser Grössen steht, nach der Auffassung von K. Fajans im umgekehrten Verhältnis zur Summe der Radien des aufladenden und des das Kolloidteilchen entladenden Ions. Die zweite Grösse enthält implicite die Dielektrizitätskonstante der Lösung und ist allein im umgekehrten Verhältnis zum Radius des entladenden Ions. Steigt dieser, wie es in der Reihe von $Li^{\cdot}$ bis $Cs^{\cdot}$ bzw. von $Mg^{\cdot\cdot}$ bis $Ba^{\cdot\cdot}$ der Fall ist, so nehmen die Werte der beiden betrachteten Grössen ab. Nun nimmt aber die, die Hydratationswärme bestimmende Grösse in derselben Reihe, wie ersichtlich, schneller ab als diejenige der Adsorptionswärme im Vacuum. Daraus folgt, dass die Adsorptionswärme in Lösung in dieser Reihenfolge wachsen muss. Wir haben in der Tat durch kalorimetrische Messungen feststellen können, dass für die Kohle als Adsorbens dies vollkommen zutrifft. Die von je ein Mol adsorbierter Substanz entwickelte Wärme in kcal. steht für $LiNO_3$, KNO_3 und $CsNO_3$ im Verhältnis zueinander wie: 8·9 : 10·4 : 11·7.

Warschau, Gesellschaft der Wissenschaften.

Bemerkung zu der Arbeit der Herren J. W. Williams und I. Krchma.

Von

P. Walden, H. Ulich und O. Werner.

(Eingegangen am 14. 8. 26.)

In Heft 7, Band 48, S. 1889 (Juli) des Journ. Amer. Chem. Soc. veröffentlichen J. W. Williams und I. Krchma eine Arbeit über die „Dielektrizitätskonstanten von binären Gemischen". Ausser den Messungen an Gemischen geben sie auch die DK-Werte einer Anzahl reiner Substanzen wieder. Sie finden dabei für Chlorbenzol ($t = 25°$) den Wert $\varepsilon = 5{\cdot}610$, dessen Abweichen von dem nach Veley[1]) in Landolt-Börnsteins Tabellen aufgenommnen Wert sie nachdrücklichst diskutieren. Für Brombenzol finden sie den Wert $\varepsilon = 5{\cdot}397$ ($t = 25°$).

Hierzu möchten wir bemerken, dass die DK von Chlorbenzol und von Brombenzol von uns bereits vor genau einem Jahre veröffentlicht worden ist[2]). Wir fanden für Chlorbenzol den Wert $\varepsilon = 5{\cdot}65$, bei $\lambda =$ etwa 5 m und $t = 12°$ bis 14°. Auch wir wiesen bereits damals auf die Unstimmigkeit mit dem von Veley angegebenen Wert hin. Für Brombenzol fanden wir unter den gleichen Bedingungen den Wert $\varepsilon = 5{\cdot}47$. Zieht man in Betracht, dass unsere Messungen bei $t = 12°$ bis 14°, diejenigen der Herren Williams und Krchma dagegen bei $t = 25°$ ausgeführt wurden, so dürften sich die geringfügigen Abweichungen der Werte voneinander ohne weiteres als Temperatureffekt erklären lassen.

Es freut uns, dass zwei Messungen, die zu so verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Orten, mit verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, zu praktisch so vorzüglich übereinstimmenden Resultaten geführt haben. Im Interesse der historischen Richtigkeit wollten wir es jedoch nicht unterlassen, auf unsere betreffende Arbeit hier nochmals hinzuweisen.

[1]) Phil. Mag. [6] **11** (1906).

[2]) Walden, Ulich und Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 264, 268 (1925); siehe auch O. Werner, Dissertation, Rostock 1925, S. 48.

Bücherschau.

Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe von Rudolf Höber. Sechste neubearbeitete Auflage. W. Engelmann, Leipzig 1926.

Die physikalische Chemie der Zelle und Gewebe von Höber ist ein so allgemein bekanntes Werk, dass sich ein näheres Eingehen auf den Inhalt erübrigt. Aber mit Genugtuung kann konstatiert werden, dass das Interesse für die physikalisch-chemische Biologie so gross ist, dass selbst ein so umfangreiches Werk wie dieses in so kurzer Zeit eine Neuauflage erfordert. Freilich muss ein solcher Vermittler wie Höber die Lehre verbreiten. Trotz des ungemein raschen Vorwärtsschreitens auf diesem Gebiet hat Höber es wieder verstanden, das Neue nicht nur aufzunehmen, sondern organisch in das Ganze einzugliedern. Namentlich sei auf die Abschnitte über die Elektrokinetischen Erscheinungen, die bioelektrischen Kräfte und die Lehre von den hydrophilen Kolloiden hingewiesen.

Rona (Berlin).

Anleitung zum chemischen Praktikum für Studierende des Bergbaus und der technischen Physik und für Kandidaten des Höheren Lehramts von Prof. Dr. Otto Ruff. 52 Seiten mit 11 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Das Buch bringt im I. Teil (Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Chemie) in knappster Form eine grosse Zahl einfacher Versuche, die einen Überblick über die Eigenschaften der Elemente und ihrer wichtigsten Verbindungen geben sollen. Grundlage der Anordnung ist das periodische System, und es sind auch die selteneren Elemente berücksichtigt worden. Durch reichlich eingestreute Fragen und Hinweise soll zu genauerer Beobachtung und zur ständigen Benutzung von Lehrbüchern angehalten werden. Die Fragestellungen sind ausserordentlich vielseitig und weisen von Anfang an auf Physik und Mineralogie als wichtige Hilfswissenschaften des Chemikers hin. Einfache Rechenaufgaben bieten Gelegenheit zu zahlenmässiger Anwendung der grundlegenden Gesetze.

Das durchweg befolgte Prinzip der Anwendung kleinster Substanzmengen und möglichst primitiver Hilfsmittel ist vielleicht nicht in allen Fällen zweckmässig. Erwünscht wären in diesem Teile vielleicht noch einige Reaktionen, die das Verhalten der Elemente in organischen Verbindungen betreffen, und etwa noch einige kolloidchemische Hinweise.

Der II. Teil (Beispiele praktischer Verwertung chemischen Wissens) enthält die Grundzüge der qualitativen Analyse, einige Methoden der quantitativen Analyse (Elektroanalyse und Gasanalyse fehlen nicht) sowie ein paar Untersuchungsmethoden fester Brennstoffe für Bergleute und Unterrichtsversuche präparativer Art für Lehramtskandidaten.

Das Büchlein bringt — trotz seines geringen Umfangs — eine Fülle von Material und gibt (vor allem im I. Teil) den Plan eines Praktikums, das — auch für Studierende, die Chemie als Hauptfach betreiben — zur ersten experimentellen Einführung sehr geeignet erscheint.

R. Schingnitz.

Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung von Karl Becker. Sammlung Vieweg, Heft 73. 97 Seiten. Friedr. Vieweg & Sohn, A.-G., Braunschweig 1924. Preis geh. M. 5.50.

Der Titel des vorliegenden Bändchens würde vielleicht zweckmässiger lauten: „Die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die chemische Forschung", denn ein der Materie zunächst ferner stehender Leser wird als Hauptgewinn der Lektüre einen guten Überblick über das buchen können, was die Methode der Röntgenstrahlen für die Chemie geleistet hat und noch zu leisten verspricht. Da aber das in Gestalt von Tabellen, Figuren, Literaturhinweisen usw. mitgeteilte Material relativ reichhaltig ist, werden auch Fachgenossen, denen der Stoff nicht mehr vollkommen fremd ist, recht wertvolle Anregungen und Hinweise finden.

Was den Inhalt im einzelnen anlangt, so wird zunächst relativ kurz die Spektralanalyse durch Röntgenstrahlen behandelt; der Hauptteil ist dem Thema: Kristallstruktur und Stereochemie gewidmet. Er zerfällt in folgende Unterabschnitte: Kristallographische Grundlagen, Elemente, Anorganische Verbindungen, Organische Verbindungen, Mischkristalle, Einfluss von Temperatur auf das Raumgitter, Schlussbetrachtung. Ein 7 Seiten langer Anhang bietet: Anhaltspunkte zur rechnerischen Auswertung monochromatischer Röntgendiagramme.

Wie man bereits aus dieser Gliederung erkennt, tritt die Schilderung der experimentellen Methoden und der Auswerteverfahren der Diagramme stark in den Hintergrund, so dass das Buch als eigentliche Anleitung für die Ausführung von Röntgenstrahlmessungen nicht in Frage kommt; immerhin wird es dem Anfänger auch auf diesem Gebiete als orientierende Einführung gute Dienste leisten. *Eucken.*

Einführung in das Studium der organischen Chemie für Studierende der Chemie, Medizin, Pharmazie, Naturwissenschaft, Forstwissenschaft usw. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Zweite gänzlich umgearbeitete und erweiterte Auflage. Band X von Enkes Bibliothek für Chemie und Technik unter Berücksichtigung der Volkswirtschaft herausgegeben von Prof. Dr. L. Vanino. Ferdinand Enke, Stuttgart 1926.

Das vorliegende Werk ist eine Neuauflage des vor längerer Zeit unter dem Titel „Organische Chemie. Volkshochschulvorträge" erschienenen Buches des Verfassers. In der äusseren Form wurde wenig geändert, der Stoff ist in 8 Kapitel eingeteilt. Der Verfasser will mit diesem Buche in erster Linie den Studierenden in den ersten Semestern eine vorbereitende Lektüre schaffen, damit sie dann den Vorlesungen über organische Chemie leichter folgen können. Dies ist dem Verfasser auch gelungen. Es erübrigt sich daher, wohl auf Einzelheiten einzugehen, da die Bearbeitung der einzelnen Kapitel eben von diesem Gedanken geleitet wurde und daher manches anders als sonst üblich behandelt wurde. Auf zwei Punkte möchte ich aber doch hinweisen, auf S. 120 wird zwischen festen Natronseifen und weichen Kaliseifen unterschieden. Diese Einteilung ist heute, wo man auch feste Kaliseifen kennt, nicht mehr gerechtfertigt. Es ist die Einteilung von Legradi in Kernseifen, Leimseifen und Halbkernseifen vorzuziehen. Ferner vermisse ich bei den Lösungsmitteln die Erwähnung des Trichloräthylens, da andere moderne Lösungsmittel aufgezählt sind. Doch soll dies nur eine Anregung sein. Der Referent ist überzeugt, dass mit dem Wedekindschen Buch der Zweck, den der Verfasser verfolgte, erreicht ist, ich möchte daher den Studierenden dasselbe angelegentlichst empfehlen. *K. H. Bauer.*

Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abteilung II, Physikalische Methoden, Teil 2. Urban & Schwarzenberg, Wien und Berlin.

August Köhler, Jena. Das Mikroskop und seine Anwendung. 1926. Lief. 93.

August Köhler, Jena. Die Verwendung des Polarisationsmikroskops für biologische Untersuchungen. 1926. Lief. 191.

Paul Hirsch, Oberursel. Das Interferometer, seine Anwendung zur Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten. 1926. Lief. 187.

Marie Anna Schirmann, Wien. Ultramikroskopie. Lief. 187.

Heinrich Kessler, Jena. Refraktometrie. 1926. Lief. 187.

Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine von H. Rosenbusch. Band I. Erste Hälfte. Die petrographisch wichtigen Mineralien, Untersuchungsmethoden. Fünfte völlig umgestaltete Auflage von E. Wülfing, Stuttgart. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung. 1924.

Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners von F. Löwe. Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. Rassow. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1925.

Das Polarisationsmikroskop. Seine Anwendung in der Kolloidforschung und in der Färberei. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Band I. Herausgegeben von R. Zsigmondy. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Die optischen Methoden zur Untersuchung chemischer und angewandt chemischer Probleme, die in früherer Zeit fast ausschliesslich dazu verwendet wurden, einige optische Konstanten, wie Drehungsexponent und Refraktionskonstanten, sowie die optische Drehung aktiver Stoffe zu messen, haben in der neueren Zeit ganz erheblich an Bedeutung gewonnen, nachdem die Erfahrungen gelehrt haben, wie subtil sich mit relativ einfachen optischen Hilfsmitteln die Zusammensetzung eines chemischen Moleküls oder eines komplizierteren chemischen Systems, wie es in den molekularen und kolloiden Lösungen vorliegt, untersuchen lässt. Dies hat dazu geführt, dass in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Monographien erschienen ist, die sich ausführlich mit einigen speziellen optischen Methoden befassen. Dem Referenten liegen die oben angegebenen Zusammenstellungen vor, und da sie alle den gleichen Zweck verfolgen, scheint eine gemeinsame Besprechung derselben angezeigt.

Die Grundlinien der optischen Methoden sind im allgemeinen sehr einfach und in jedem einigermassen ausführlichen Lehrbuch der Physik und der Optik enthalten. Die optischen Instrumente sind in den grossen optischen Werkstätten technisch so vervollkommt worden, dass meistens eine optische Messung auch von einem Anfänger richtig und exakt ausgeführt werden kann, wenn er sich genau an die den Instrumenten beigegebenen Anweisungen hält. Aber die Erfahrung hat wohl einen Jeden, der sich etwas eingehender mit dieser Art von Messungen beschäftigt, gelehrt, dass die Deutung der Resultate meistens recht schwierig ist, und man kann eigentlich erst dann aus einer Methode den richtigen Nutzen ziehen, wenn man gewissermassen alle Erscheinungen, die sich bei den Beobachtungen ergeben, erst selbst neu entdeckt hat. Diese Arbeit versuchen die ausführlichen Darstellungen dem Benutzer der Instrumente abzunehmen. Ob den Autoren, die erste Fachleute auf ihrem Spezialgebiet sind, dies gelingen wird oder nicht, hängt nur von dem Benutzer ab. Denn wenn ihm auch das „Entdecken" abgenommen wird, womit ihm allerdings auch die kurze Entdeckerfreude der Ahnungs-

losen verloren geht, da ja alles schon bekannt ist, so ist er doch gezwungen, die meisten der zahlreichen Übungsversuche wirklich praktisch auszuführen, denn durch einfaches Lesen einer noch so eindrucksvollen Beschreibung einer optischen Erscheinung kann man sie niemals wirklich kennen lernen, und eine optische Deutung eines noch unbekannten Problems bleibt nach wie vor rätselhaft. Aber das Einarbeiten in die einzelnen Methoden kann dem Benutzer beim aufmerksamen Studieren der Monographien sehr erleichtert werden, womit die Absicht der Autoren erreicht ist.

Die Untertitel der einzelnen Monographien sagen meistens nicht alles was sie bieten. Dies gilt besonders von den beiden Monographien von A. Köhler über das Mikroskop und das Polarisationsmikroskop, in dem Abderhaldenschen Handbuch. Die erste bringt die physikalischen Grundlagen der Entstehung des optischen Bildes und besonders der mikroskopischen Abbildung nach der Abbeschen Lehre in so vorbildlicher einfacher und auch in den mathematischen Ableitungen leichtverständlicher Weise, wie es die mikroskopische Literatur bis jetzt noch nicht besitzt. Ganz besonders ist hier die Darstellung der photometrischen Grundprinzipien hervorzuheben, aus denen dann alles weitere ganz selbstverständlich abgeleitet wird. Das vorliegende Heft scheint jedoch erst den ersten Teil zu bilden, trotzdem dies nicht erwähnt wird, weil er nach der Besprechung der Lupen mit dem einfachen Mikroskop abschliesst.

Das zweite Heft von Köhler über das Polarisationsmikroskop schliesst nicht unmittelbar an das erste an, da er sich auf die Untersuchungen mit Hilfe des Polarisators und Analysators beschränkt. Gerade in diesem Teil muss man dem Verfasser dankbar sein, dass er seine grosse pädagogische Erfahrung der Allgemeinheit durch die zahlreichen Übungsbeispiele nutzbar macht, die von Anfang bis zu Ende nachgearbeitet werden mussten, um wirklich alles das aus den untersuchten Objekten herauszulesen, was durch das Auge und mit Hilfe einfacher Helligkeits- und Farbenveränderungen beim Drehen von Objekt und Polarisationsprismen dem chemischen Gefühl vermittelt werden kann.

Diese Schulung und Bereicherung des chemisch-optischen Gefühls mit Hilfe des polarisierten Lichts wird noch eindringlicher durch die Monographie von Ambronn und Frey über das Polarisationsmikroskop erreicht. Jeder der sich mit dem Problem der accidentellen Doppelbrechung und des accidentellen Dichroismus kolloider Systeme praktisch beschäftigt hat, kam nach den ersten tastenden Beobachtungen der erstaunlichen Erscheinungen im polarisierten Licht bald darauf, dass fast alle schon von Hermann Ambronn beobachtet, aber leider an schwer zugänglichen Stellen beschrieben worden sind. Man kann diesem Meister nur dafür danken, dass er seine Erfahrungen jetzt in diesem kleinen Büchlein mit Frey zusammengestellt hat. Die fundamentalen Untersuchungen Otto Wieners über den Mischkörper, die wegen der schwierigen mathematischen Ableitungen dem Chemiker meistens unbekannt blieben, und die daraus abgeleitete Stäbchen- und Lamellardoppelbrechung lernt man als die Grundlage fast aller Methoden kennen, die erlauben, aus den Beobachtungen im Polarisationsmikroskop auf die Gestalt der dispersen Teilchen zu schliessen. Die speziellen Beispiele auch aus den Untersuchungen von Freundlich werden bis zu den neuesten Beobachtungen über die Feinstruktur des Kautschuks von Katz klar und einfach behandelt.

Die Neuauflage der Mikroskopischen Physiographie von Rosenbusch durch Wülfing wendet sich mehr an den Mineralogen, als an den Chemiker. Die Grundlagen der mikroskopischen Optik werden sehr eingehend behandelt, um dann zur Beschreibung der in den verschiedenen optischen Werkstätten ausgebildeten mineralogischen Mikroskope und Hilfsapparate überzugehen. Die sehr zahlreichen Abbildungen des schematischen Strahlengangs und der verschiedenen technischen Konstruktionen ermöglichen mit den

eingehenden Anweisungen für ihren Gebrauch ohne weiteres ein Arbeiten mit den Instrumenten.

Die Monographie von Löwe in der Rassowschen Sammlung der technischen Fortschrittsberichte behandelt die neuesten Möglichkeiten, die sich bei Anwendung des Spektroskops, des Refraktometers und des Interferometers ergeben. Die Beschreibung geschieht fast ausschliesslich an Hand der neuesten Modelle der Firma Carl Zeiss. Im ersten Abschnitt (Spektroskopie) ist es sehr zu begrüssen, dass viel praktisch brauchbare Angaben über die Ultraviolett-Spektroskopie gemacht werden, die zur Untersuchung der Struktur der Moleküle heute im Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses steht. Hierüber existieren nur sehr wenig zusammenfassende Darstellungen, unter denen die Berichte von Löwe selbst in der Chemikerzeitung genannt seien, so dass das Büchlein in jede Bibliothek eines organischen Laboratoriums gehört. Daneben wird uns aber ein bis jetzt sehr vernachlässigtes Gebiet der Ultraviolett-Spektroskopie zum erstenmal zusammenfassend vorgeführt, das bisher nur in ausländischen Zeitschriften zerstreut vorlag. Es ist dies die quantitative Bestimmung sehr geringer Metallmengen mit Hilfe der „beständigen Linien" Hartleys (oder der „langen Linien" Lockyers oder der „letzten Linien" Gramonts), deren analytischer Wert ausserordentlich gross ist. Die anderen Kapitel des Löweschen Buches behandeln die neueren Konstruktionen der Refraktometer, die besonders in der Betriebstechnik bei der Untersuchung der Fette und Öle, zu Gehaltbestimmungen in der Zuckerindustrie, im Gärungsgewerbe und für biochemische Fragen verwendet werden, und schliesslich die interferometrische Methode zur Untersuchung von Gasgemischen und Flüssigkeiten mit den Zeissschen handlichen und sehr genauen Instrumenten.

Das Kapitel von Hirsch in der Lieferung 187 des Abderhaldenschen Handbuchs bespricht die Anwendung des Interferometers speziell für biologische Probleme und das von Kessler bearbeitete über Refraktometrie ähnliche Gebiete wie das entsprechende Kapitel von Löwe. Doch werden von Kessler die Grundlagen der Methoden eingehend behandelt und durch zahlreiche sehr instruktive schematische Abbildungen erläutert. Die Anwendung der verschiedenen Refraktometerkonstruktionen wird durch ausführliche Zahlenbeispiele an praktischen Fällen erleichtert.

Das Kapitel von Frl. Schirmann in derselben Lieferung des Handbuchs ist besonders durch die physikalisch korrekte und doch einfache Darstellung der Grundlagen der Ultramikroskopie sehr wertvoll. Bei den ultramikroskopischen Beobachtungsmethoden ist es ebenso wie bei den Polarisationsmethoden, dass man nur dann damit arbeiten und etwas Richtiges aus dem gesehenen Bild herauslesen kann, wenn man die Prinzipien vollkommen begriffen hat. Beide Arbeitsweisen sind ja keine eigentlichen Messungen, sondern Versuche. Auch beim Ultramikroskop kommt es darauf an, die Veränderung des Bildes in richtige Beziehung zu den Veränderungen am Objekt und an der Beleuchtung zu bringen. Der grosse Nutzen der Schirmannschen Darstellung ergibt sich daher erst bei eigenen ultramikroskopischen Versuchen. *Fritz Weigert.*

Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig | flüssig.

IV. Teil. Adsorption und Lagerung der Moleküle einiger Benzolderivate.

Von

A. Frumkin, A. Donde und R. Kulvarskaya.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 26.)

Der Mechanismus, welcher die Orientierung einer aliphatischen Verbindung mit gesättigter Kohlenstoffkette und endständiger polarer Gruppe auf einer Wasseroberfläche regelt, kann auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials als weitgehend geklärt angesehen werden[1]). Während die Kohlenstoffkette auf der Oberfläche flach liegt, solange dazu genügend Platz vorhanden ist, um sich bei der Sättigung der Oberfläche allmählich aufzurichten, werden die Atome der polaren Gruppe immer in das Wasserinnere hineingezogen, so dass die Orientierung der $O—C$- bzw. $N—C$-Bindung in allen Stadien des Adsorptionsvorganges mehr oder weniger vollständig ist. Wenn auch die mit dieser Orientierung eng verbundene positive Aufladung des Aussenraumes der adsorbierten Menge nicht genau proportional ist, so schwankt das Verhältnis der Aufladung zur adsorbierten Menge doch nicht in allzu weiten Grenzen. Der Zweck dieser Arbeit war es, zu untersuchen, in welchem Masse sich diese Verhältnisse ändern, wenn man von aliphatischen zu den einfachsten aromatischen Verbindungen übergeht. Die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten eines substituierten Benzolmoleküls je nach der Lage und Art der Substituenten, sind von Harkins und seinen Mitarbeitern[2]), zuletzt an Hand von Oberflächenspannungsmessungen an wässerigen Lösungen verschiedener Oxybenzole diskutiert worden. Wie wir sehen werden, bestätigen die Ergebnisse unserer Messungen zum Teil die Ansichten

[1]) Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 503 (1925); II. Teil, **111**, 206 (1924).

[2]) Harkins und Grafton, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1329 (1925); Harkins, Davies und Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 541 (1917).

von Harkins, wenn auch die gleichzeitige Verwendung der elektrischen und der kapillaren Methoden uns zu dem Schlusse führt, dass die Vorgänge in der Oberflächenschicht in vielen Fällen komplizierter sind, als man es sich auf Grund von Oberflächenspannungsmessungen allein vorstellen könnte.

Die Messungen der P. D. Luft | Lösung wurden mit der im ersten Teile[1]) dieser Arbeit besprochenen Apparatur ausgeführt, die aber folgendermassen abgeändert wurde. Die Niveaudifferenz zwischen der Kapillarspitze und der Flüssigkeit im Behälter wurde bis zu 140 cm vergrössert und der mit dem isolierten Quadrantenpaare des Elektrometers verbundene Teil der Apparatur mit Zuleitungsdrähten elektrostatisch mittels eines zur Erde abgeleiteten Drahtkäfigs geschützt. Die zu untersuchende Lösung befand sich immer in dem zur Erde abgeleiteten Behälter, während der isolierte Behälter mit einer 0·01 norm. *KCl*-Lösung gefüllt wurde. Die Ausschläge des Elektrometers wurden durch Einschalten einer bekannten EMK zwischen Erde und dem mit der untersuchten Lösung gefüllten Gefässe kompensiert; bei einer solchen Anordnung müssen die Resultate auch in dem Falle richtig bleiben, wenn die Tropfelektrode den Änderungen des Potentials im umgebenden Raume nicht auf 100 % folgt, was übrigens, wie Kontrollversuche mit Anlegung einer bekannten P. D. gezeigt haben, bei zweckmässiger Wahl der Kapillarspitze (siehe I. Teil) mit einer nahezu grossen Genauigkeit zutrifft[2]). Das Anbringen des Drahtnetzes macht die Ausschläge des Elektrometers von äusseren Störungen ziemlich unabhängig, vergrössert aber sehr die Kapazität des ganzen Systems, so dass die endgültige Einstellung des Elektrometers erst nach mehreren Minuten erfolgt und dementsprechend viel grössere Flüssigkeitsmengen verwendet werden müssen. — Die Oberflächenspannungsmessungen wurden nach der Steighöhenmethode im Thermostaten bei 25° ausgeführt. Die Ablesungen erfolgten mittels eines Kathetometers; bei der Umrechnung auf absolute Einheiten bedienten wir uns des Volkmannschen Wertes für Wasser bei 25° 71·81 Dyn/cm.

Im folgenden bezeichnen wir mit c die Konzentration der aktiven Substanz in Molen pro Liter, mit ε die P. D. Luft | Lösung auf die P. D. Luft | Wasser bezogen (in Millivolt), mit Δ die durch die Gegenwart der aktiven Substanz verursachte Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers γ_0 und mit Γ die adsorbierte Menge in Molen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 34 (1924).

[2]) Im Durchschnitt werden etwa 98 % der Änderung des Potentials im umgebenden Raume von dem mit der Tropfelektrode verbundenen Elektrometer registriert.

pro Quadratzentimeter. Wo das Gegenteil nicht besonders hervorgehoben ist, wurden die ε, c-Kurven in Gegenwart von 0·01 norm. *KCl*, die Δ, c-Kurven dagegen einfach mit wässerigen Lösungen der aktiven Substanz aufgenommen. Die untersuchten Substanzen waren beste Präparate von Kahlbaum, vor dem Gebrauche wurden sie destilliert (wenn nötig unter vermindertem Drucke) bzw. umkristallisiert. Das *o*-Toluidin wurde ausserdem durch Fraktionierung des Oxalates gereinigt, was übrigens ohne Einfluss auf die Resultate der Messungen war. Die mit einem * bezeichneten Versuche sind mit einer etwas vereinfachten Apparatur ausgeführt und weniger genau.

Zunächst wurde ein Versuch gemacht, Benzol selbst zu untersuchen. Eine mit Benzol gesättigte 0·01 norm. *KCl*-Lösung zeigte eine positive Aufladung bis zu $\varepsilon = 10$. Das Resultat war aber wegen der grossen Flüchtigkeit des Benzols unsicher.

Phenole, Alkohole.

Phenol C_6H_5OH. Die Δ, c-Kurve von wässerigen Phenollösungen wurde von Harkins und Grafton[1]) nach der Tropfengewichtsmethode durchgemessen; aus den erhaltenen Daten berechneten Harkins und Grafton nach der Formel von Gibbs die entsprechenden Γ-Werte. In den konzentrierteren Lösungen wurde dabei Γ gleich $4{\cdot}54 \cdot 10^{-10}$ gefunden. Goard und Rideal[2]) unterwarfen die Rechnungsmethode von Harkins und Grafton einer Kritik. Von dem Befunde ausgehend, dass Phenol in konzentrierteren wässerigen Lösungen merklich assoziiert ist[3]) beanstandeten sie den Gebrauch der Gibbsschen Gleichung in ihrer einfachsten Form; nach Anbringen einer diesbezüglichen Korrektur fanden sie einen maximalen Γ-Wert gleich $6{\cdot}92 \cdot 10^{-10}$, was einer viel dichteren Packung entspricht. Wenn auch die Rechnungsmethode von Goard und Rideal durchaus nicht ganz sicher ist, so muss man prinzipiell ihnen doch Recht geben; wir werden in einer späteren Abhandlung zeigen, dass man bei den Messungen der Grenzflächenspannungen zwischen Kresollösungen und Quecksilber auch bei Benutzung der Gibbsschen Gleichung in ihrer einfachsten Form, was wegen der geringen Konzentration dieser Lösungen wohl gestattet ist, zu Γ-Werten kommt, die dem Werte von Goard und

[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. Chem. Soc. **127**, 1863 (1825).

[3]) Peddle und Turner, Journ. Chem. Soc. **99**, 691 (1911). Die neueren Untersuchungen über den Molekularzustand des gelösten Phenols von K. Endo, C. B. I, 3383 (1926) waren uns leider im Original nicht zugänglich.

Rideal nahe liegen. Hier wollen wir aber der Einfachheit halber von den Γ-Werten von Harkins und Grafton Gebrauch machen; ein Übergang zu den Werten von Goard und Rideal würde keine wesentliche Veränderung unserer Schlüsse mit sich führen. In der Tabelle 1 sind die von uns an Phenollösungen gemessenen ε-Werte mit den entsprechenden Γ-Werten zusammengestellt. Die in Klammern genommenen ε-Werte sind an einer 0·01 norm. *HCl* (statt 0·01 norm. *KCl*) enthaltenden Lösung beobachtet worden.

Tabelle 1.

c	ε	$10^{10}\,\Gamma$	$10^{-10}\,\frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0·016	0 (0)	0·7	0
0·031	1 (1)	2·0	0·5
0·062	12 (18)	2·7	4
0·125	34 (43)	4·0	8
0·25	44 (52)	4·5	10
0·50	43 (51)	4·5	10

Wie ersichtlich, fällt bei Verminderung der Γ-Werte das Verhältnis $\varepsilon : \Gamma$ rasch ab bis zu den Werten, die von Null nicht zu unterscheiden sind, aber auch bei höheren Γ-Werten sind die Aufladungen im Vergleich mit denen an wässerigen Lösungen der aliphatischen Alkohole beobachteten[1]) sehr gering.

Nimmt man an, wie es aus der klassischen Benzolformel folgt, dass die *O*- und *C*-Atome des Phenolmoleküls in einer Fläche liegen, so kommen für dieses Molekül zwei extreme Lagerungsmöglichkeiten

[1]) II. Teil, S. 195. Die dort angeführten Daten beziehen sich durchwegs auf primäre Alkohole. Um auch einen tertiären Alkohol zum Vergleiche heranzuziehen, wurde die ε, c-Kurve des Dimethyläthylkarbinols durchgemessen, die sich aber von den Kurven der primären Alkohole als nicht wesentlich verschieden erwies:

c	ε	c	ε
0·0004	5	0·0235	210
0·0007	10	0·047	257
0·0015	23	0·094	287
0·0029	45	0·188	307
0·0059	87	0·375	319
0·0118	146	0·75	327

Das aus diesen Zahlen unter Heranziehung der Oberflächenspannungsdaten von Traube, Lieb. Ann. **265**, 45 (1891) berechnete $\varepsilon : \Gamma$-Verhältnis zeigte einen nur mässigen Gang von 57 bis 83.

in Betracht: 1. Ring und polare Gruppe können flach auf der Oberfläche liegen; 2. die Ringebene kann zur Wasseroberfläche senkrecht orientiert sein. Die zweite Möglichkeit, die eine viel kompaktere Lagerung ergibt, entspricht durchaus den Verhältnissen in konzentrierteren Lösungen der aliphatischen Verbindungen, die erste findet nach dem was wir früher über die Orientierung der polaren Bindung gesagt haben, bei den aliphatischen Verbindungen kein vollständiges Analogon. Wie wir weiter unten zeigen werden, begünstigen alle Faktoren, welche die Lagerung kompakter machen, die positive Aufladung; der Abfall des Verhältnisses $\varepsilon : \Gamma$ bei fallendem Γ deutet also auf eine mit zunehmender Verdünnung immer flacher werdende Lagerung der Phenolmoleküle.

p-Kresol 1·4 $C_6H_4(OH)CH_3$.

Tabelle 2.

c	Δ beob.	Δ ber.	$10^{10}\,\Gamma$	ε	$10^{-10}\,\frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0·0006	—	—	0·05	0	0
0·0012	—	—	0·11	1	9
0·0023	—	—	0·23	5	22
0·003	0·72	0·79	0·34	—	—
0·0047	—	—	0·58	14	24
0·005	1·25	1·37	0·60	—	—
0·0094	2·79	2·82	1·52	53	35
0·0187	7·62	7·27	3·97	155	39
0·0375	15·22	15·32	5·13	224	44
0·075	24·42	24·55	5·52	258	47
0·10	28·58	28·52	5·60	—	—
0·15	34·25	34·20	5·68	269	47

Die Werte Δ ber. und Γ sind nach dem Gleichungssystem

$$\frac{\Delta}{A} = -\log(1-x) - a''x^2$$

$$Bc = \frac{x}{1-x}\,10^{-2a''x}$$

berechnet worden[1]), indem $A = 33{\cdot}3$, $a'' = 0{\cdot}6$ und $B = 17{\cdot}35$ gesetzt wurde; wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen berechnet und beobachtet eine recht gute, die für die gesättigten Fettsäuren abgeleitete Adsorptionsgleichung kann also auch hier Verwendung finden. Der Vergleich der numerischen Werte der Konstanten des *p*-Kresols

[1]) **Frumkin**, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 474 (1925), dort auch die Bedeutung der Grösse x.

mit denen bei den aliphatischen Verbindungen beobachteten ist sehr lehrreich. Die Konstante B, die in erster Linie von der Adsorptionsarbeit W abhängt ($B = \frac{M}{1000\,d} e^{\frac{W}{RT}}$, wo M das Molekulargewicht und d die Dichte der adsorbierten Substanz bezeichnen), würde im Falle einer gesättigten Verbindung mit sieben C-Atomen einen etwa 400 betragenden Wert haben; um einen B-Wert gleich 17·35, wie er beim p-Kresol beobachtet wird, zu erhalten, müsste man bis zu einer Verbindung mit nur 4 C-Atomen heruntergehen. Die Adsorbierbarkeit

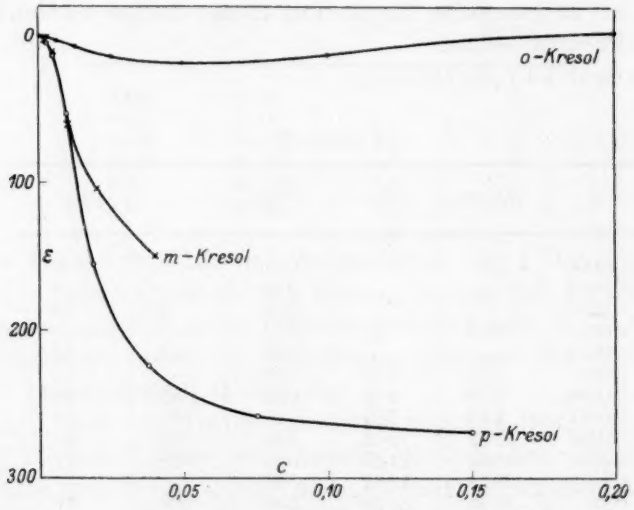


Fig. 1.

wird also beim Übergang von aliphatischen zu aromatischen Verbindungen mit gleicher Zahl von C-Atomen stark herabgesetzt. Dagegen finden wir für die Konstante a'' den Wert 0·6, wie er in der gesättigten Reihe erst bei der Caprylsäure (C_8) beobachtet wird. Die Konstante a'' trägt der gegenseitigen Anziehung der adsorbierten Moleküle Rechnung, diese wird also bei dem genannten Übergange nicht vermindert, sondern sogar vergrössert. Der grössere Wert der Konstante a'' steht wohl mit dem erhöhten Assoziationsvermögen der aromatischen Verbindungen in wässerigen Lösungen, den Peddle und Turner konstatiert haben, in engster Beziehung. Die Δ, c-Kurve des p-Kresols besitzt dem hohen a''-Werte entsprechend ebenso wie die Kurven der höheren Fettsäuren einen Wendepunkt, dieser liegt aber

wegen der Kleinheit der Grösse B bei viel grösseren Konzentrationen als es bei den höheren Fettsäuren der Fall ist. Eine Reihe anderer aromatischer Verbindungen verhält sich dem p-Kresol in diesem Sinne vollkommen analog.

Die beim p-Kresol beobachteten positiven Aufladungen sind viel grösser als beim Phenol, bleiben aber doch hinter denjenigen, welche bei den aliphatischen Alkoholen beobachtet wurden, merklich zurück. Bei steigender Verdünnung fällt die Grösse $\varepsilon : \Gamma$, ähnlich wie beim Phenol, stark ab.

o-Kresol 1·2 $C_6H_4(OH)CH_3$.

Tabelle 3.

c	Δ beob.	Δ ber.	$10^{10}\,\Gamma$	ε	$10^{-10}\,\frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0·003	0·70	0·64	0·29	0	—
0·005	1·11	1·16	0·50	—	—
0·0062	—	—	0·62	3	5
0·0094	2·30	2·33	1·05	—	—
0·0125	—	—	1·53	7	5
0·015	4·00	4·00	1·91	—	—
0·0187	5·33	5·22	2·48	—	—
0·025	—	—	3·10	14	5
0·0375	10·91	10·75	3·82	—	—
0·05	—	—	4·06	19	5
0·075	17·68	17·86	4·34	—	—
0·10	—	—	4·40	13	3
0·15	25·50	25·56	4·57	—	—
0·20	—	—	4·64	− 3	− 0·6

Die Berechnung der Δ- und Γ-Werte erfolgte wie beim p-Kresol, indem $A = 27{\cdot}3$, $a'' = 0{\cdot}47$ und $B = 18{\cdot}7$ gesetzt wurden. Aus dem Vergleiche dieser Grössen mit denjenigen die für p-Kresol angeführt wurden, folgt, dass die Adsorptionsarbeiten in beiden Fällen fast identisch sind (3070 cal. für o-Kresol und 3020 für p-Kresol). Dagegen ist die maximale Menge Γ_∞ die pro cm² Platz findet $\left(\Gamma_\infty = \frac{A}{RT}\log_{10} e\right)$ im Falle des o-Kresols viel kleiner als im Falle des p-Kresols: $4{\cdot}78 \cdot 10^{-10}$ gegen $5{\cdot}83 \cdot 10^{-10}$ [1]). Die Packung der Moleküle des p-Kresols ist also

[1]) Was die Konstanten a'' anbetrifft, so ist folgendes zu beachten: a'' ist gleich $\log_{10} e\,\frac{a\,\Gamma_\infty}{RT}$, wo die Grösse a dieselbe Bedeutung für die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht wie in der van der Waalschen Gleichung hat. Der Unterschied zwischen den Grössen a'' für die isomeren Kresole lässt sich also auf den Unterschied zwischen den Grössen Γ_∞ zurückführen, die Grössen a sind nahezu gleich.

eine viel dichtere als die des *o*-Kresols, wie es nach den Ausführungen von Harkins auch zu erwarten war, da die Einführung einer hydrophoben CH_3-Gruppe in para-Stellung die Orientierung des Moleküls durch die hydrophile OH-Gruppe unterstützen muss, während die Einführung einer CH_3-Gruppe in ortho-Stellung einen entgegengesetzten Einfluss ausüben wird.

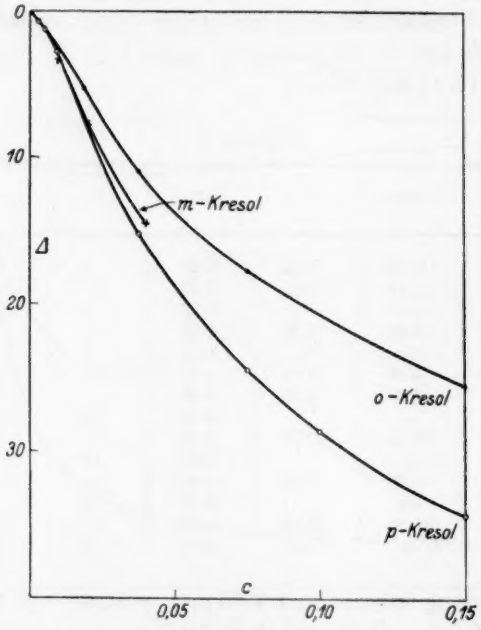


Fig. 2.

Die durch die Adsorption der *o*-Kresolmoleküle bedingte positive Aufladung ist sehr gering und zeigt eine merkwürdige Abhängigkeit von der Konzentration, indem sie bei den höheren Konzentrationen sogar in eine schwach negative Aufladung überzugehen scheint. Ob man sich diese Erscheinung durch eine nahezu vollkommen flache Lagerung des *o*-Kresolmoleküls erklären kann, soll dahingestellt bleiben; jedenfalls besteht die Regel, von deren Gültigkeit wir uns weiter unten mehrfach überzeugen werden, dass je weniger dicht die Packung ist, desto weniger positiv (bzw. mehr negativ) die Aufladung ist.

Die Grösse Γ wurde in diesem Falle und auch weiter unten aus den beobachteten Δ-Werten graphisch berechnet. Die kapillarelektrischen Grössen des *m*-Kresols liegen zwischen denen der para- und

m-Kresol 1·3 $C_6H_4(OH)CH_3$:

Tabelle 4.

c	Δ	$10^{10}\,\Gamma$	ε	$10^{-10}\,\frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0·0025	—	—	3	—
0·005	1·32	—	12	—
0·01	3·40	—	61	—
0·02	7·69	—	104	—
0·04	14·50	4·5	148	33

der ortho-Verbindung, der ersteren aber viel näher. Die ε, c-Kurven der Kresole sind auf Fig. 1, die Δ, c-Kurven auf Fig. 2 graphisch dargestellt.

Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$:

Tabelle 5.

c	Δ	$10^{10}\,\Gamma$	ε	$10^{-10}\,\frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0·0012	—	—	3	—
0·0023	—	—	5	—
0·0047	—	—	12	—
0·0094	—	0·44	29	64
0·0125	1·62	—	—	—
0·0187	—	—	67	—
0·025	3·38	—	—	—
0·0375	—	—	175	—
0·05	7·46	—	—	—
0·075	—	—	286	—
0·10	13·96	—	—	—
0·15	19·14	5·5	331	60

Benzylalkohol steht in seiner Oberflächenaktivität den Kresolen weit nach; es ist dies auch verständlich, da die Einführung der *OH*-Gruppe in den Methylrest dessen Orientierung nach aussen unmöglich macht. Seinen elektrischen Eigenschaften nach verhält sich Benzylalkohol von den aliphatischen Alkoholen nicht merklich verschieden.

Cyclohexanol $C_6H_{11}OH$*:

c	0·0045	0·009	0·018	0·09
ε	30	82	202	357

Auch Cyclohexanol verhält sich wie eine aliphatische Verbindung.

Anisol $C_6H_5OCH_3$:

c	0·0012	0·0025	0·005	0·01	0·02
ε	5	9	23	59	166

Die Löslichkeit des Anisols ist so klein, dass man nur den Anfangsteil der ε, c-Kurve beobachten kann

Brenzcatechin 1·2 $C_6H_4(OH)_2$:

c	0·031	0·062	0·125	0·25	0·50
ε	−8	−11	−15	−18	−14

Resorcin 1·3 $C_6H_4(OH)_2$:

c	0·0039	0·0078	0·0156	0·0312	0·0625	0·125	0·25	0·50
ε	0	−3	−7	−14	−27	−45	−68	−91

Hydrochinon 1·4 $C_6H_4(OH)_2$:

c	0·0062	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
ε	−1	−4	−7	−15	−28	−48	−75

Pyrogallol 1, 2, 3 $C_6H_3(OH)_3$ + 0·01 norm. H_2SO_4*:

c	0·1	0·39	0·78	1·56
ε	−9	−30	−39	−55

Zum Vergleich wurden auch einige aliphatische Verbindungen mit mehreren OH-Gruppen untersucht[1]).

Äthylenglykol $C_2H_4(OH)_2$:

c	0·0625	0·125	0·25	0·50	1·0	2·0
Δ	—	—	1·10	1·83	3·09	—
ε	5	9	—	46	96	127

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$:

c	1·0
ε	2

Wie ersichtlich, hat die negative Aufladung der Wasseroberfläche durch die Polyphenole kein Analogon bei den aliphatischen Verbindungen. Die positive Aufladung der einwertigen aliphatischen Alkohole wird beim Übergange zu mehrwertigen Alkoholen wohl abgeschwächt, geht aber nicht in eine negative über. Als Ursache der Abschwächung kommt hauptsächlich die kleinere Adsorbierbarkeit der mehrwertigen Alkohole in Betracht, denn für eine mol. $C_2H_4(OH)_2$-Lösung lässt sich ein etwa $110 \cdot 10^{10}$ betragender $\varepsilon : \Gamma$-Wert berechnen, was die für die einwertigen Alkohole beobachteten Werte fast um das doppelte übersteigt. Die Effekte der beiden C-O-Bindungen addieren sich also ein-

[1]) Siehe auch Glycerin, II. Teil, S. 195.

fach in erster Annäherung. Ganz anders verhalten sich die Dioxybenzole: Die Abschwächung der positiven Aufladung, die beim Übergange von aliphatischen Alkoholen zu Phenolen beobachtet wird, geht hier so weit, dass der gesamte Effekt negativ wird. Man könnte versuchen, dieses durch die Annahme zu erklären, dass das Dioxybenzolmolekül auf der Wasseroberfläche ganz flach liegt, so dass der Effekt der *O-C*-Bindungen gänzlich verschwindet und nur der negative, von den *O-H*-Bindungen herrührende Effekt beobachtet wird[1]). Die Annahme einer ganz flachen Lagerung ist aber wenigstens für den Fall des Brenzkatechins sehr unwahrscheinlich. Auch soll in einer demnächst zu erscheinenden Arbeit gezeigt werden, dass die Verhältnisse bei der Adsorption von aromatischen Verbindungen an der *Hg*-Oberfläche, auf Grund einer solchen Annahme keinesfalls befriedigend gedeutet werden. Es erscheint in diesen Fällen überhaupt kaum möglich, den gesamten Effekt des Moleküls auf die Polarität einzelner Bindungen zurückzuführen.

Die Regel, nach der diejenigen Verbindungen, deren Moleküle auf der Oberfläche sich möglichst flach lagern, die am wenigsten positive, bzw. am stärksten negative Aufladung ergeben, wird aber auch hier bestätigt, denn die Reihenfolge der Raumbeanspruchung der Dioxybenzole ist nach Harkins und Grafton[2]) $o < m < p$, und dieses ist auch die Reihenfolge der wachsenden negativen Aufladungen, wenn man die beobachteten ε-Werte nach den Daten von Harkins und Grafton auf gleiche Γ-Werte reduziert.

Säuren und Derivate.

Benzoesäure C_6H_5COOH + 0·01 norm. *HCl*:

c	0·0006	0·0012	0·0025	0·005	0·01	0·0133	0·020	0·024
Δ[3])	—	—	0·41	0·83	1·98	3·18	5·60	6·95
ε	2	5	11	24	79	—	250	297

Berechnet man aus den beobachteten Δ-Werten die Grösse Γ nach der Formel von Gibbs in ihrer vereinfachten Form, so bekommt man für $c = 0{\cdot}024$, Γ gleich $3 \cdot 10^{-10}$, woraus sich ein abnorm hoher $\varepsilon : \Gamma$-

[1]) II. Teil, S. 205 bis 206.

[2]) Loc. cit. Die Reihenfolge ist der bei den Kresolen beobachteten gerade entgegengesetzt, da wir hier zwei hydrophile Gruppen haben, deren orientierende Wirkungen in ortho-Stellung sich unterstützen, in para-Stellung aber gegenseitig aufheben.

[3]) Auch die Oberflächenspannungsmessungen wurden mit Lösungen ausgeführt, die 0·01 norm. *HCl* enthielten; dasselbe gilt für Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure, vgl. Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 775 (1925).

Wert ergeben würde. Nun enthält aber nach den Daten von Peddle und Turner[1]) eine wässerige Benzoesäurelösung anscheinend vorwiegend Doppelmoleküle, die nach der Gibbschen Formel berechneten Γ-Werte sind also zu verdoppeln und man gelangt für ein einfaches Säuremolekül zu $\varepsilon : \Gamma$-Werten von derselben Grössenordnung wie sie bei den aliphatischen Säuren beobachtet werden. Die Δ, c- und ε, c-Kurven der Benzoesäure (Fig. 3) zeigen den für aromatische Verbindungen charakteristischen Abfall bei kleinen Konzentrationen, der, wie schon betont wurde, auf einen verhältnismässig hohen Wert der Konstante a'' in der Zustandsgleichung der Oberflächenschicht hinweist.

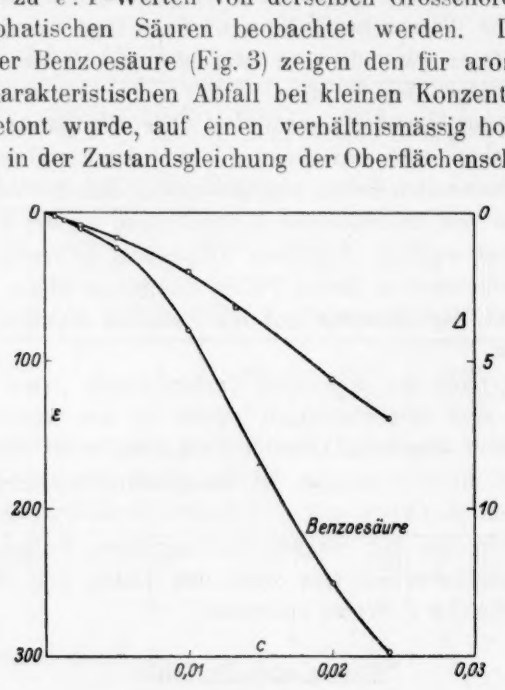


Fig. 3.

Benzoesaures Natrium C_5H_5COONa (ohne Zusätze):

c	0·0062	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·3	0·5	1·0
Δ	—	—	—	0·18	0·45	1·15	1·56	3·02	6·50
ε	−1	−5	−10	−14	−12	−5	6	30	99

Benzoesaures Natrium (Fig. 4) gibt von allen bis jetzt untersuchten Substanzen das ausgeprägteste Beispiel einer ε, c-Kurve mit Zeichenwechsel; die ε, c-Kurven des essigsauren und buttersaurem Natriums haben einen ähnlichen Verlauf, jedoch sind die in konzentrierteren Lösungen beobachteten positiven Aufladungen viel geringer als beim benzoesaurem Salze. Es ist anzunehmen, dass die negative Aufladung,

[1]) Loc. cit.

die bei kleineren Konzentrationen beobachtet wird, durch die Adsorption des Anions bedingt ist, während bei höheren Konzentrationen der positive, von der Orientierung des Anions herrührende Effekt überwiegt. Da die durch die Adsorption eines Ions bedingte P. D. viel langsamer als der adsorbierten Menge proportional ansteigen, erscheint solch eine Erklärung plausibel; der höhere Wert der gegenseitigen Attraktion der adsorbierten Moleküle im Vergleiche mit den erwähnten aliphatischen Säuren, muss unter diesen Umständen das Auftreten der positiven Aufladungen in konzentrierteren Lösungen sehr begünstigen. Die ε, c-Kurve zeigt im Gebiete des Zeichenwechsels keine merkliche Richtungsänderung.

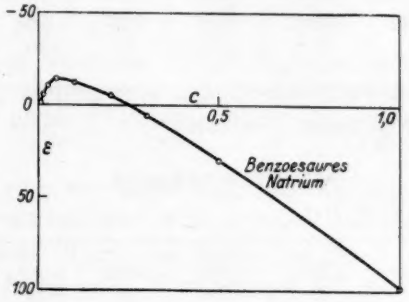


Fig. 4.

Benzoesaures Methyl $C_6H_5COOCH_3$:

c	0·00016	0·00031	0·00062	0·00125	0·0025	0·005	0·01
ε	4	8	18	42	107	274	500

Wie im Falle der aliphatischen Säuren, ladet auch hier der Ester viel stärker auf als die entsprechende Säure.

Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ + 0·01 norm. HCl:

c	0·0004	0·0008	0·0015	0·0031	0·005	0·0062	0·01	0·0125	0·025	0·05
Δ	—	—	—	—	0·67	—	1·18	—	8·49	14·77
ε	1	3	7	16	—	46	—	123	197	250

Hydrozimtsäure $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ + 0·01 norm. HCl:

c	0·0002	0·0005	0·0009	0·0019	0·0037	0·005	0·0075	0·01	0·015	0·03
Δ	—	—	—	—	—	1·75	—	4·92	10·72	19·80
ε	2	4	8	23	71	—	173	—	215	230

Die Aktivität der Phenylessigsäure ist merkwürdigerweise nur wenig von der Aktivität der Benzoesäure verschieden, die entsprechenden ε, c-Kurven kreuzen sich. Diese Anomalie steht vielleicht mit der schon

oben erwähnten Assoziation der Benzoesäuremoleküle im Zusammenhange. Geht man von Phenylessigsäure zu β-Phenylpropionsäure über, so steigt die Aktivität beträchtlich an, wenn auch nicht ganz so stark wie in der Reihe der homologen Fettsäuren.

o-Phthalsäure 1, 2-$C_6H_4(COOH)_2$ + 0·01 norm. HCl:

c	0·005	0·01	0·02
ε	0	20	50

Chinone.

Chinon 1, 4-$C_6H_4O_2$:

c	0·0012	0·0025	0·005	0·01	0·02	0·04
ε	1	3	7	14	20	41

Es ist bemerkenswert, dass Chinon eine positive Aufladung ergibt, während Hydrochinon negativ aufladet.

Nitroverbindungen.

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$:

c	0·0008	0·0016	0·0031	0·0062	0·0125	ges.
ε	1	4	10	20	73	77

Die Nitrogruppe verhält sich den andern untersuchten Sauerstoff enthaltenden Gruppen insofern analog, als das monosubstituierte Produkt auch in diesem Falle eine positive Aufladung ergibt. Zum Vergleiche wurde auch eine aliphatische Nitroverbindung durchgemessen.

Nitromethan CH_3NO_2:

c	0·016	0·031	0·062	0·125	0·25	0·5	1·0
ε	0	2	7	17	31	60	102

o-Nitrophenol 1, 2-$C_6H_4(NO_2)OH$ + 0·01 norm. HCl:

c	0·001	0·002	0·004	ges.
ε	0	2	5	8

m-Nitrophenol 1, 3-$C_6H_4(NO_2)OH$ + 0·01 norm. HCl:

c	0·0031	0·0062	0·0125	0·025	0·05
ε	− 4	− 7	− 11	− 18	− 29

p-Nitrophenol 1, 4-$C_6H_4(NO_2)OH$ + 0·01 norm. HCl:

c	0·0016	0·0031	0·0062	0·0125	0·025	0·05
ε	− 2	− 7	− 17	− 31	− 58	− 108

Die Einführung einer NO_2-Gruppe in das Phenolmolekül in *o*-Stellung schwächt die positive Aufladung stark ab; beim *m*-Nitrophenol und noch mehr beim *p*-Nitrophenol bekommt man schon negative Aufladungen. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Diphenolen[1]). Dagegen besteht kein deutlicher Zusammenhang zwischen den Aufladungen und der Dissoziationskonstante der Nitrophenole.

Mit *m*-Dinitrobenzol und 1, 2, 4-Dinitrophenol konnten keine merklichen Effekte beobachtet werden.

Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$ (ohne Zusätze):

c	0·0016	0·0031	0·0062	0·0125	0·025	0·05
ε	−4	−9	−14	−18	−28	−39

Pikrinsaures Natrium $C_6H_2(NO_2)_3ONa$ (ohne Zusätze):

c	0·0047	0·0094	0·0187	0·0375	0·075	0·1	0·2
ε	−6	−12	−20	−31	−45	−50	−63

Pikrinsäure gibt, wie auch nach dem bei den Nitrophenolen beobachteten zu erwarten war, eine negative Aufladung; die Adsorbierbarkeit scheint aber durch die Anhäufung der hydrophylen Gruppen stark herabgesetzt zu sein. Pikrinsaures Natrium verhält sich nicht merklich verschieden von den Salzen der anderen starken Säuren.

o-Nitrobenzoesäure 1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH$ + 0·01 norm. H_2SO_4*:

c	0·007	0·014	0·0195	0·032
ε	4	17	33	97

Amine.

Anilin $C_6H_5NH_2$:

Tabelle 6.

c	Δ	$10^{10}\Gamma$	ε	$10^{-10}\frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0·0019	—	—	2	—
0·0039	—	—	4	—
0·0078	—	—	7	—
0·0156	0·60	0·30	12	40
0·0312	1·56	0·84	29	34
0·0625	4·05	2·5	97	39
0·125	10·73	—	138	—
0·25	19·66	5·2	140	27

[1]) Harkins, Davies und Clark, loc. cit. S. 585, kommen zu einer abweichenden Vorstellung von der Reihenfolge der Orientierung der Nitrophenole; es ist aber zu beachten, dass es sich dort um die individuellen Verbindungen, hier um wässerige Lösungen handelt.

Die positive Aufladung in Anilinlösungen ist sehr viel geringer als die in Lösungen von aliphatischen Aminen beobachtete; auch in diesem Falle übt also der Benzolkern einen negativierenden Einfluss aus. Das Verhältnis $\varepsilon : \Gamma$[1]) fällt aber nicht bei fortschreitender Verdünnung, wie in Phenollösungen, sondern steigt sogar etwas an, die Orientierung des adsorbierten Anilinmoleküls scheint also auch in den verdünnteren Lösungen unverändert zu bestehen.

o-Toluidin 1, 2-$C_6H_4(NH_2)CH_3$:

c	0·0005	0·0009	0·0019	0·0037	0·0075	0·015	0·03	0·06
ε	1	2	5	10	16	51	145	172
c	0·0125	0·025	0·04	0·05	0·08			
Δ	1·51	4·47	8·18	10·99	16·52			

p-Toluidin 1, 4-$C_6H_4(NH_2)CH_3$:

c	0·0002	0·0005	0·0009	0·0019	0·0037	0·0075	0·015	0·03	0·06
ε	0	3	5	10	18	42	218	296	301
c	0·0062	0·0125	0·025	0·05					
Δ	0·75	2·52	9·49	19·37					

Die Aktivitäten der *o*- und *p*-Toluidine stehen in demselben Verhältnisse wie die der *o*- und *p*-Kresole. Die para-Form wird stärker adsorbiert, nimmt in der Oberflächenschicht weniger Platz ein und ergibt eine positivere Aufladung. Aber während die Grenzaufladung des *o*-Kresols kleiner als die des Phenols ist, ladet *o*-Toluidin stärker als Anilin auf. Insofern ist also der Einfluss der CH_3-Gruppe ein verschiedener.

Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$:

c	0·0004	0·0008	0·0016	0·0031	0·0062	0·0125	0·025	0·05
ε	0	2	5	11	23	64	155	172

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$:

c	0·0004	0·0008	0·0017	0·0034	0·0067	ges.
ε	7	16	34	84	201	266

In der Reihe Anilin → Methylanilin → Dimethylanilin steigt das Aufladungsvermögen sehr schnell an; ein Grenzwert der Aufladung ist bei den zwei zuletzt genannten Substanzen nicht zu erreichen, aber wie

[1]) Es ist allerdings zu beachten, dass die nach den Daten von Peddle und Turner ziemlich beträchtliche Assoziation in wässerigen Anilinlösungen bei der Berechnung der Γ-Werte nicht berücksichtigt wurde.

ersichtlich, liegt er viel höher als beim Anilin. Die Einführung der Methylgruppe bewirkt also auch hier nicht nur eine Erhöhung der Adsorbierbarkeit wie im Falle der aliphatischen Amine, sondern auch eine Veränderung des elektrischen Moments des Moleküls.

Paraphenylendiamin 1, 4-$C_6H_4(NH_2)_2$:

$c = 0{\cdot}05$, ε etwa 80.

Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$ + 0·02 norm. $NaOH$:

c	0·0031	0·0062	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2
ε	14	30	107	272	412	472	499

Benzylamin ergibt eine Grenzaufladung, die der Grenzaufladung der aliphatischen Amine (600) nahe kommt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der Erniedrigung der Oberflächenspannung Δ und der P.D. Luft/Lösung ε von der Konzentration c für eine Reihe von aromatischen Substanzen untersucht.

Die durchgemessenen Δ, c-Kurven (*o*-, *m*- und *p*-Kresol, Benzylalkohol, Anilin, *o*- und *p*-Toluidine, Benzoesäure, Phenylessigsäure, Hydrozimtsäure) haben in einem gewissen Konzentrationsgebiete einen mehr oder weniger ausgesprochenen Wendepunkt und können dementsprechend durch die Gleichung von Szyskowski nicht wiedergegeben werden. Dagegen erwies sich die früher für die höheren Fettsäuren aufgestellte Gleichung, welche die Existenz von Attraktionskräften in der Oberflächenschicht berücksichtigt, auch hier als brauchbar. Die Adsorbierbarkeit der untersuchten Verbindungen ist kleiner als die der entsprechenden aliphatischen Verbindungen mit der gleichen Zahl von *C*-Atomen. Die Einführung einer CH_3-Gruppe vergrössert im allgemeinen die Adsorbierbarkeit, der Effekt hängt aber von der Stellung der CH_3-Gruppe ab, so dass man keine einfachen, der Traubesschen Regel analogen Beziehungen aufstellen kann.

Die Verbindungen, die eine polare Gruppe im Kern enthalten (Phenol, Kresole, Anisol, Nitrobenzol, Anilin, Methyl- und Dimethylanilin, Toluidine), laden die Wasseroberfläche positiv auf, die Grösse der positiven Aufladung ist aber viel geringer als bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen. Bei der Anhäufung polarer Gruppen im Kern wird diese Aufladung noch abgeschwächt und geht in vielen Fällen (Dioxybenzole, *m*- und *p*-Nitrophenole) sogar in eine negative Aufladung über. Die in der Seitenkette substituierten Verbindungen (Benzoesäure, Benzoesaures Methyl, Benzylalkohol, Benzylamin) ergeben

Aufladungen, die sich den bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen beobachteten nähern. — Bei steigender Verdünnung zeigen die ε, c-Kurven dieser Verbindungen sowie derjenigen, welche im Kerne eine polare Gruppe enthalten (mit Ausnahme des *o*-Kresols, dessen Verhalten komplizierter ist) zuerst einen langsamen, dann aber einen sehr schnellen Abfall der Aufladung, was in erster Linie, wie die Berechnung der adsorbierten Menge nach der Gleichung von Gibbs zeigt, durch die Form der Adsorptionskurve bedingt ist. In einigen Fällen (Phenol, *p*-Kresol) wird dieser Abfall noch dadurch verstärkt, dass auch das Verhältnis $\varepsilon : \Gamma$ mit fallender Konzentration abnimmt.

Vergleicht man die Aufladungen, die isomere Benzolderivate ergeben, so findet man, dass die Verbindung, deren Moleküle in der Oberflächenschicht am wenigsten Platz einnehmen, am positivsten auflädet, dementsprechend laden *p*-Kresol und *p*-Toluidin positiver, dagegen *p*-Dioxybenzol und *p*-Nitrophenol negativer auf als die zugehörigen ortho-Verbindungen. Die Unterschiede sind aber zu gross, als dass man sie einfach durch einen wechselnden Grad der Orientierung erklären könnte, sondern man muss wohl annehmen, dass die Moleküle der isomeren Verbindungen auch verschiedene elektrische Momente besitzen.

Moskau, Karpow Institut für Chemie.
Juli 1926.

Über Quecksilbertropfelektroden.

Von

A. Frumkin und A. Donde.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 26.)

Fliesst Quecksilber in einem feinen Strahle aus einer kapillaren Öffnung in eine Elektrolytlösung (Fig. 1, *I*), so werden sich *Hg*-Ionen auf der sich ständig vergrössernden Oberfläche niederschlagen, wenn die ursprüngliche *Hg*-Ionenkonzentration der Lösung einem Punkte des aufsteigenden Astes der Elektrokapillarkurve entspricht; anderenfalls werden umgekehrt immer neue *Hg*-Ionen von der Tropfelektrode in die Lösung geschickt. In beiden Fällen nähert sich die *Hg*-Ionenkonzentration an der Stelle, wo der Strahl in feine Tröpfchen zerfällt, derjenigen, welche einem Nullwerte der Ladungsdichte der Quecksilberoberfläche, d. h. dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht. Bekanntlich hat Paschen[1]) die Bedingungen angegeben, unter deren Beibehaltung das Potential der Tropfelektrode auch wirklich den dem kapillarelektrischen Maximum entsprechenden Wert erreicht. Wie aber schon mehrfach betont wurde[2]), ist die P. D. zwischen einer solchen Tropfelektrode und der Lösung von Null durchaus verschieden, denn die von der Adsorption und Orientierung der in der Lösung sich befindenden Ionen und Moleküle der gelösten Stoffe und des Lösungsmittels selbst herrührende P. D. wird von der Tropfelektrode nicht vernichtet[3]). Dementsprechend kann man auch mittels der Tropfelektrode, allerdings mit einer kleineren Genauigkeit, als aus der Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve, diese Adsorptions-P. D. bestimmen. Die Quecksilbertropfelektrode in der Helmholtz-Paschenschen Anordnung misst also, indem sie die durch den Ionenaustausch bedingte Kompo-

[1]) Wied. Ann. **43**, 585 (1891).

[2]) Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 62 (1922).

[3]) Wir schliessen dabei den Fall aus, dass die Lösung eine kapillaraktive Substanz in so kleiner Menge enthält, dass ihre Konzentration durch die Tropfelektrode wesentlich verändert werden kann oder dass das Adsorptionsgleichgewicht an der sich ständig erneuernden *Hg*-Oberfläche nicht Zeit hat, sich einzustellen.

nente der P. D. auf Null bringt, die Adsorptions-P. D. an der Trennungsfläche Quecksilber | Lösung. Zwischen dieser Grösse und der Adsorptions-P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung, die in diesem Falle mit der totalen P. D. identisch ist und die man nach der Methode von Kenrick, mittels einer Glühelektrode oder einer radioaktiven Sonde[1]) messen kann, besteht ein enger Zusammenhang, der schon mehrfach erwähnt wurde[2]) und der in einer demnächst erscheinenden Arbeit noch ausführlicher erörtert werden soll. Selbstverständlich sind aber die beiden Grössen keinesfalls identisch; nicht nur bestehen quantita-

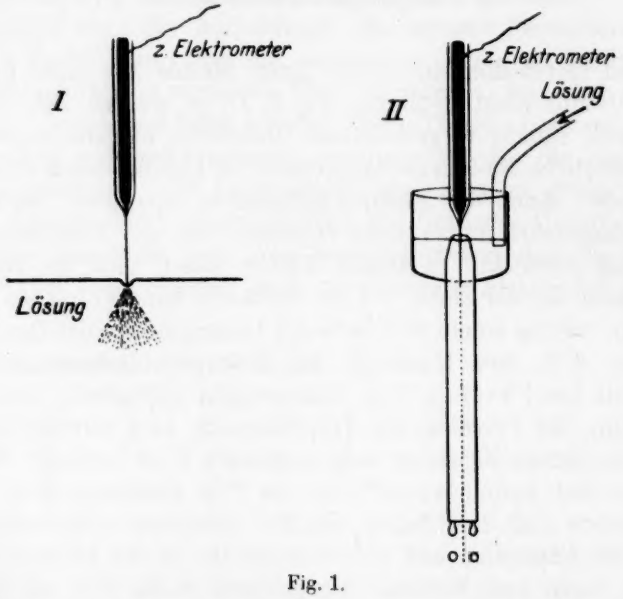


Fig. 1.

tive Unterschiede, sondern in einigen Fällen ist sogar das Zeichen der Aufladung ein verschiedenes: so ladet Tetrapropylammoniumjodid die Trennungsfläche Luft | Lösung positiv, aber die Trennungsfläche *Hg* | Lösung negativ auf[3]).

---

[1]) Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 490 (1925); Guyot, Ann. d. physique (10) **2**, 501 (1924).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 210; **109**, 46 (1924).

[3]) In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Heyrowsky, Journ. Phys. Chem. 29 (1925) wird mittels eines Kreisprozesses, bei dem Ionen durch die Trennungsfläche Dampfraum | Lösung geschickt werden, eine mathematische Beziehung zwischen der P. D. Metall | Lösung und der P. D. Dampfraum | Lösung abgeleitet. Diese Schlussweise ist aber irreführend, denn die P. D. an der Trennungsfläche Dampfraum | Lösung entspricht

Man kann aber die Quecksilbertropfelektrode auch in einer solchen Anordnung gebrauchen, dass die Messung der P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung mit ihrer Hilfe möglich wird. In diesem Falle muss das Quecksilber mit der Lösung überhaupt nicht in Berührung kommen, der Zerfall des Strahles in Tröpfchen aber in einem Raume erfolgen, dessen Wände von der zu untersuchenden Lösung bespült werden. Die Wirkung einer solchen Tropfelektrode ist selbstverständlich eine rein elektrostatische und hat mit einer Veränderung der Ionenkonzentration in der Lösung nichts zu tun. Eine Anordnung dieser Art wurde schon, allerdings ohne viel Erfolg, von Exner und Tuma[1]) ausprobiert. Sie liessen einen Quecksilberstrahl längs der Achse eines Zylinders aus Filtrierpapier fliessen, welches mit der untersuchten Lösung befeuchtet war, und wollten auf diese Weise den Potentialwert im Innern der Lösung bestimmen, indem der Potentialsprung an der Trennungsfläche Luft | Lösung vernachlässigt wurde. Der Gebrauch eines Papierzylinders führt übrigens, wie wir uns überzeugen konnten, zu einer unvermeidlichen Verschmutzung der Flüssigkeitsoberfläche, so dass die Methode auch experimentell unbrauchbar ist.

Befriedigende Resultate bekommt man dagegen bei dem Gebrauche der Kenrickschen Anordnung, d. h. wenn man die zu untersuchende Lösung längs den Wänden eines zylindrischen Glasrohres rieseln lässt, den Wasserstrahl der Kenrickschen Anordnung aber durch einen Quecksilberstrahl ersetzt (Fig. 1, *II*). Indem man einmal 0·01 norm. *KCl*, ein anderes Mal die zu untersuchende Lösung in das Becherchen fliessen lässt, kann man aus der zur Kompensation der dabei beobachteten Veränderung des Elektrometerausschlages notwendigen EMK (siehe vorangehende Arbeit) die P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung bestimmen. Allerdings ist dabei zu bemerken, dass die P. D. Luft | *Hg* bei weitem nicht die Konstanz der P. D. Luft | Wasser besitzt: mit verschiedenen Kapillarspitzen, aber auch mit derselben Spitze an verschiedenen Tagen bekommt man für die EMK der Kette

$$Hg \mid 0{\cdot}1 \text{ norm. } KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid 0{\cdot}01 \text{ norm. } KCl \mid \text{Luft} \mid Hg$$

unter den gewöhnlichen Bedingungen wohl einem Adsorptionsgleichgewichte der gelösten Substanz, nicht aber einem Verteilungsgleichgewichte der Ionen der Lösung zwischen Lösung und Dampfphase: ein solches könnte sich nur dann einstellen, wenn der Dampfraum ionisierte Moleküle der gelösten Salze in einer endlichen Konzentration enthielte (der zulässige untere Grenzwert der Konzentration wird durch das Anwachsen der Dicke der Doppelschicht an der Grenzfläche bei fallender Ionenkonzentration bestimmt) und die dazu gehörige P. D. wäre von der beobachteten P. D. prinzipiell gänzlich verschieden.

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **97**, 917 (1888); **100**, 607 (1891).

Werte, die in den recht weiten Grenzen 0·1 bis 0·3 Volt schwanken. Es ist anzunehmen, dass diese Inkonstanz mit der längst bekannten, aber bis jetzt nicht ganz aufgeklärten Veränderlichkeit der Oberflächenspannung an der Trennungsfläche Luft | *Hg* im engsten Zusammenhange steht. Die Messungen wurden daher so ausgeführt, dass der „Nullpunkt", d. h. der einer 0·01 norm. *KCl*-Lösung entsprechende Ausschlag des Elektrometers vor und nach jeder Messung von neuem bestimmt und der Mittelwert genommen wurde. Die Grösse der Verschiebung des Nullpunktes während einer Messung betrug im Durchschnitt etwa 10 Millivolt.

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zahlen der ersten Spalte wurden mit der Kenrickschen Anordnung mit dem Wasserstrahl, die der zweiten Spalte mit derselben Anordnung, aber mit einem Quecksilberstrahl, aufgenommen. Das Quecksilber floss aus einer kapillaren Öffnung, deren Durchmesser etwa 100 μ betrug, unter einem Drucke von 1·3 Atm. Die Tropfelektrode war mit Hilfe von Paraffin isoliert und mit dem Quadrantenelektrometer unmittelbar verbunden.

Tabelle 1.

		I	II
Benzoesäure	0·009 norm.	64	64
	0·012 „	112	104
	0·018 „	220	199
	0·024 „	297	304
Tetrapropylammonium-jodid	0·0062 „	95	89
	0·025 „	194	194
	0·10 „	392	410
Rhodankalium . . .	2·0 „	— 87	— 85
Trichloressigsäure . .	0·125 „	—128	—133
	0·20 „	—220	—251
	0·50 „	—348	—344
Äthylacetat	0·05 „	350	252
	0·50 „	566	424

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung bei den nichtflüchtigen Substanzen eine befriedigende, dagegen treten bei dem leichtflüchtigen Äthylacetat beträchtliche Abweichungen auf, wie es auch zu erwarten war, da bei dem grossen Partialdrucke des Äthylacetats über seiner wässerigen Lösung sich Äthylacetatmoleküle in merklicher Menge an der *Hg*-Oberfläche der Tropfelektrode niederschlagen und die P. D. an dieser Oberfläche verändern müssen. Zum Vergleiche seien noch die Adsorptionspotentialdifferenzen an der Trennungsfläche Quecksilber | Lö-

sung angegeben (in Volt, die Adsorptionspotentialdifferenz an der Trennungsfläche $Hg \mid H_2O$, oder, was auf dasselbe hinauskommt, $Hg \mid$ norm. Na_2SO_4, gleich Null gesetzt), berechnet aus der Verschiebung des kapillarelektrischen Maximums, teils nach eigenen Messungen, teils nach Gouy:

Benzoesäure[1]	0·01 norm. + 1·0 norm. Na_2SO_4	0·00
Tetrapropylammoniumjodid .	0·1 norm.	— 0·20
Rhodankalium[2]	1·0 „	— 0·22
Trichloressigsäure	1·0 „	— 0·3 (unsicher)

Wie ersichtlich, sind diese Zahlen von denen in der Tabelle 1 angeführten durchaus verschieden.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass man mittels einer Quecksilbertropfelektrode, die in der Helmholtz-Paschenschen Anordnung die Adsorptionspotentialdifferenzen an der Trennungsfläche Quecksilber | Lösung misst, auch die P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung messen kann, wenn man sie in die Kenricksche Anordnung statt der Wassertropfelektrode einführt. Die erhaltenen Werte stimmen, wenn die gelösten Stoffe nicht zu flüchtig sind, mit den nach der Kenrickschen Methode erhaltenen befriedigend überein.

[1] Ann. de Chim. et de Phys. (8) **8**, 359 (1906).
[2] Ann. de Chim. et de Phys. (7) **29**, 189 (1903).

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.
Juli 1926.

Adsorptions- und Diffusionserscheinungen im elektrischen Feld.

Von

J. Gicklhorn, R. Fürth und O. Blüh.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 26.)

1. Einleitung.

Der eine von uns (Fürth) hat vor einiger Zeit[1]) eine neue Methode beschrieben, den elektrischen Ladungssinn von Farbstoffpartikeln in einer Lösung rasch und einwandfrei bestimmen zu können. Die bis dahin allein übliche Methode der Ladungsbestimmung durch Kataphorese hat nämlich den Nachteil, dass sie bei Anwendung mässiger Spannungen äusserst langsam vor sich geht, bei höheren Spannungen jedoch zwischen den Elektroden beträchtliche Ströme auftreten, die wiederum Erwärmungen und Konvektionsströme in der Flüssigkeit hervorrufen und daher die Resultate verfälschen. Ausserdem ist mit dem unvermeidlichen Strom stets eine Elektrolyse und daher Entstehung von Zersetzungsprodukten in der Nähe der Elektroden verbunden, die eine Veränderung in der Ladung der Farbstoffpartikel, ja eventuell eine Umladung derselben bewirken können.

Um diesen Übelständen zu entgehen, werden in der Fürthschen Apparatur Elektroden aus Halbleitern in Form länglicher, vertikaler Stäbe verwendet, die mit ihren unteren Enden in die in einer flachen Schale befindliche Flüssigkeit hineinragen. An den oberen Enden sind sie in geeigneten Metallklemmen befestigt. Als Halbleiter können verschiedene Materialien verwendet werden, am besten poröse, mit Wasser getränkte, chemisch indifferente Stoffe. Einer von uns (Gicklhorn) hat eine grosse Anzahl von Materialien auf ihre Verwendung als Elektroden geprüft. Am besten eignen sich Schamotte- oder Tonröhrchen, wie sie für viele chemische Versuche verwendet werden oder Stücke aus poröser Glassintermasse, die von Schott und Gen. in Jena als

[1]) R. Fürth, Kolloidzeitschr. **37**, 200 (1925).

Filter in den Handel gebracht werden. Zu orientierenden Versuchen und Demonstrationen sind als Elektroden wegen ihrer Einfachheit am geeignetesten Streifen aus Filtrierpapier oder Löschpapier (engl. Löschpapier des Handels), die vor dem Versuch gut mit Wasser getränkt sein müssen.

Der Versuch geht so vor sich, dass an die oberen Enden der Elektroden eine Gleichspannung von einigen 100 Volt, am besten etwa 600 Volt, angelegt wird und die Elektroden in geladenem Zustand in die Flüssigkeit (Farblösung) eingetaucht werden. Entfernt man nach 1 bis 2 Minuten maximal das Gefäss und schaltet die Spannung ab, so sieht man, dass eine Elektrode mit dem Farbstoff angefärbt ist und zwar am stärksten in einer, einige Millimeter breiten Zone um die Eintauchstelle der Elektrode in die Flüssigkeit, die „Tauchzone"; die andere Elektrode bleibt entweder ungefärbt oder ganz schwach gefärbt. Offenbar sind dann die Farbstoffpartikel positiv geladen, wenn sie die negative Elektrode gefärbt haben und umgekehrt.

Die Methode vermeidet offensichtlich die Mängel der Kataphoresemethoden, da einerseits Konvektionsströme bei ihr keine Rolle spielen, andererseits infolge des hohen Widerstandes der Elektroden nur ganz schwache Ströme von einigen Milliampere durch die Lösung hindurchfliessen. Schliesslich nimmt infolge der sehr hohen verwendeten Spannung der Versuch nur sehr kurze Zeit in Anspruch.

Die Bedeutung der neuen Methode liegt nun aber nicht nur in ihrer methodischen Seite, sondern auch darin, dass sie, was auch bei ihrer Durcharbeitung leitender Gedanke war, einen direkten Modellversuch für den Mechanismus der elektrischen Adsorption von Farbstoffen an feste Körper darstellt. Die elektrische Theorie der Adsorption behauptet nämlich, dass die Färbung eines festen Stoffes mit einem Farbstoff durch elektrostatische Festhaltung der Farbstoffpartikel vom Adsorbens zustande kommt. Insbesondere auf biologischem Gebiete ist diese Ansicht seit langem, was die histologischen Färbungen betrifft, von R. Keller[1]) vertreten worden. Eine weitgehende Bestätigung dieser Theorien wurde durch Versuche von Keller und Gicklhorn[2]) erbracht, die eine grosse Zahl von Farbstoffen durchprobiert und die elektrische Adsorption ausnahmslos in Übereinstimmung mit dem bio-

[1]) Vgl. u. a. R. Keller, Die Elektrizität in der Zelle. M.-Ostrau, 2. Aufl., 1925.

[2]) Unter anderen Biochem. Zeitschr. **172**, 233 (1926); die dortselbst verwerteten Resultate mit der beschriebenen Apparatur sind vor Abschluss der im folgenden beschriebenen Versuche orientierenden Experimenten entnommen und entsprechen nicht in allen Punkten dem heutigen Stande der Versuche.

logischen Objekt gefunden haben. Die biologischen Auswirkungen dieser und der im folgenden beschriebenen Versuche findet man in einer Anzahl von Arbeiten von Keller und Gicklhorn[1]) ausgeführt.

Die beschriebene Versuchsanordnung gestattet nun, Adsorption von Farbstoffen an chemisch neutrale feste Stoffe (die Elektroden) elektrisch weitgehend zu beeinflussen und die dabei wirksamen elektrischen Felder in makroskopisch gut zugänglichen Dimensionen genau zu untersuchen. Es liegt nun sehr nahe, die Methode auch auf andere gelöste Stoffe, und zwar nicht nur kolloide, sondern auch kristalloide auszudehnen, und vor allem von farbigen auf nicht gefärbte zu übertragen. Beides ist ohne Modifikation der Anordnung ohne weiteres möglich, nur muss man die an den Elektroden mehr oder weniger unsichtbar angereicherten Stoffe durch eine geeignete Farbreaktion sichtbar machen.

Schliesslich kann man noch versuchen, anstatt mit einer Flüssigkeit mit einem Gase zu arbeiten, um so die Adsorption von Gasen durch feste Körper elektrisch zu beeinflussen.

Im folgenden soll eine von uns durchgeführte Versuchsreihe qualitativer Natur beschrieben werden, die geeignet ist, einen Überblick über die zu erwartenden Erscheinungen zu geben. Die Anregung zu diesen Versuchen verdanken wir Herrn R. Keller, der, von physiologischen Tatsachen ausgehend, aus seiner Theorie[1]) eine Reihe der aufgefundenen Erscheinungen (z. B. die merkwürdige „Wanderung" des *NaCl*) vorausgesehen hat.

2. Das Verhalten von Elektrolyten.

Die Versuche wurden sämtlich mit Filterpapierelektroden von 6 cm Länge und $1^1/_2$ cm Breite angestellt, die in einem Abstande von 5 cm voneinander in die Flüssigkeit etwa 1 cm tief eintauchten. Sie wurden stets vor dem Versuch durch Aufsaugen von destilliertem Wasser leitfähig gemacht und es hatte dann jede einen Widerstand von rund $5 \cdot 10^5$ Ohm. Die Spannung wurde einem a. a. O. beschriebenen elektrolytischen Gleichrichter entnommen und betrug in der Regel 600 Volt; die Versuchsdauer betrug mehrere Minuten. Um den Einfluss der gewöhnlichen Diffusion auf die Versuche in Evidenz zu halten, wurde meist noch ein dritter, spannungsloser Streifen in die Flüssigkeit eingetaucht. Die Eintauchstelle wurde stets durch eine Marke bezeichnet. Bei zahlreichen Versuchen wurde der Streifen durch dünne Bleistiftstriche von Zentimeter zu Zentimeter unterteilt.

[1]) R. Keller, loc. cit.

Ein erster Versuch diente dazu, zu zeigen, dass an den hauptsächlich in Betracht kommenden Stellen keine Veränderung der Flüssigkeit durch Elektrolyseprodukte stattfindet. Als Elektroden dienen zwei Streifen neutralen Lakmuspapieres, als Flüssigkeit destilliertes Wasser. Die Streifen sind oben durch kleine Platinklemmen gehalten. Der Versuch zeigt, dass die beiden Streifen in der Tauchzone bei Verwendung von destilliertem Wasser keine Spur von Blau- oder Rotfärbung zeigen. Hingegen bemerkt man die typischen Elektrolyseerscheinungen deutlich an den Metallklemmen, indem an der negativen Klemme ein blauer Fleck auftritt, der sich rasch verbreitet und nach unten dringt, während an der positiven Klemme ein analoger roter Fleck erscheint. Das Auftreten dieser Flecke ist eine Folge der Elektrolyse der in kleinen Mengen in den Elektrodenpapieren enthaltenen Salze, die in bekannter Weise sekundär Base und Säure an den Klemmen entstehen lässt. Das Farblosbleiben der Tauchzonen ist ein Beweis dafür, dass dort keine Entladung von Ionen, sondern nur eine Wanderung derselben (Ionenkataphorese) stattfindet.

Sobald man zwischen Lakmuselektroden Säuren oder Basen bringt, findet natürlich die entsprechende Färbung statt. Nur wenn man sehr verdünnte Lösungen verwendet, wird man das Versuchsresultat so ausfallend finden, dass bei Säuren nur die Kathode, bei Basen nur die Anode allein über der Tauchzone sich rötet oder bläut[1]). Macht man den Versuch jedoch mit konzentrierten Säuren und Basen, was ohne weiteres geht, so sieht man, dass das *H*- bzw. *OH*-Ion nicht nur an seinem Pol, sondern auch am entgegengesetzten Pol erscheint, wenn auch nicht in gleicher Höhe. Bei diesen Versuchen wird nun freilich nur die Wanderung der Säure- und Basenionen sichtbar gemacht; über die Wanderung des Anions bzw. Kations kann uns nur ein chemischer Nachweis Aufschluss geben. Es sei der folgende Versuch mit konzentrierter Salzsäure beschrieben, bei welchem die Steighöhe der Wasserstoffionen mit blauem Lakmuspapier sichtbar gemacht wurde und der Nachweis des Chlorions als Silberchlorid erfolgte. Man sieht dann, wenn die Reaktion auf den Lakmusstreifen gemacht wird, dass das Chlorion sich gleichfalls auf beiden Elektroden befindet, jedoch an der Anode höher steht als an der Kathode. Dabei hat es jedoch den Anschein, dass an der Anode das Wasserstoffion sogar dem Chlorion etwas vorangelaufen ist, was wohl mit der grossen Diffusionsgeschwin-

[1]) Bei einer Untersuchung der elektrolytischen Vorgänge an Diaphragmen haben A. Bethe und T. Toropoff eine ähnliche „Neutralitätsstörung" beobachtet. Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 686 (1914).

digkeit des Wasserstoffions zusammenhängen dürfte (Fig. 1). *T* ist die Tauchzone; das von da ab nach unten in die Flüssigkeit eintauchende Papier wird nach dem Versuch abgeschnitten, um von dieser stark angesaugten Stelle das Resultat verfälschende Diffusionen zu vermeiden.

Ein etwas anderes Ergebnis erhält man, wenn man nicht das käufliche Lakmuspapier, sondern das am besten geeignete englische Löschpapier zu einem Versuch mit konzentrierter *HCl* benutzt. Das Lakmuspapier ist im angefeuchteten Zustande viel leitfähiger als das Löschpapier, wodurch die Versuchsdauer geringer wird, denn die stärkeren Ströme rufen eine rasche Verdunstung des Wassers auf den Elektroden hervor. Das Löschpapier besitzt ferner eine grössere Saug-

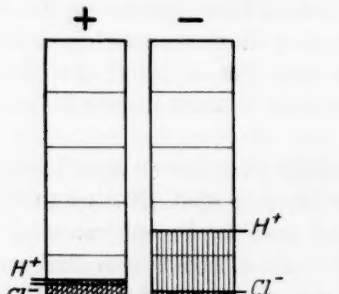


Fig. 1.

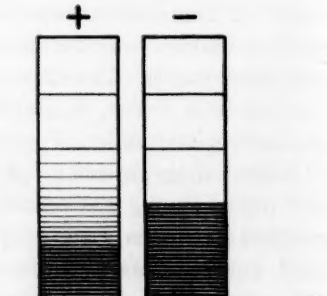


Fig. 2.

kraft; es ist engporiger und Ionenwanderungen finden in ihm langsamer statt als im käuflichen Lakmuspapier. Das Ergebnis eines fünfminutigen Versuches zeigt Fig. 2. Der kräftige Silberchloridniederschlag, dessen Höhe nach Reduktion am Licht besonders gut sichtbar ist, steht an der Kathode höher als an der Anode. An der Kathode ist die *Cl*-Grenze scharf, an der Anode zieht sie sich diffus nach oben über die anodische Grenze hinaus.

Einen anderen Nachweis für das Fortschreiten des Chlorions in den Elektroden gibt uns ein Versuch, bei welchem die Papiere zerschnitten, die einzelnen Teile mit Wasser ausgewaschen und in dieser nunmehrigen Lösung die Reaktion vorgenommen wird. Einen Versuch mit $^1/_{10}$ norm. *HCl* zeigte das in Fig. 3 dargestellte Bild. Die Schattierung der vier untersuchten Streifen gibt die relativen Intensitäten der *AgCl*-Fällung wieder. An der Kathode ist das Chlor nur in den unteren Teil, jedoch in be-

trächtlichen Mengen gelangt, an der Anode jedoch ist es schon in die obere Zone gekommen.

Mit konzentrierter *KOH* lässt sich an rotem Lakmuspapier die Blaufärbung an beiden Elektroden verfolgen; das *OH*-Ion steht an der Anode höher. Wegen des schwierigen Kaliumnachweises konnte eine Bestimmung darüber, wie weit das Kaliumion steht, nicht ausgeführt werden.

Man hätte erwarten sollen, dass bei Säure- und Baseversuchen das *H*-Ion an der Kathode, das *OH*-Ion an der Anode erscheinen wird. Die Versuche zeigen aber das Gegenteil und man kann sich leicht überzeugen, dass an den Elektroden unmöglich ein Ion allein auftreten kann, vielmehr jedes einwandernde Kation sein Anion nach sich schleppen muss und umgekehrt. Betrachtet man eine Säure, z. B. *HCl*, so darf man nicht annehmen, dass in die Kathode nur *H*-Ionen einwandern werden, denn durch das Eindringen von durch Lakmus noch nicht nachweisbaren Mengen Wasserstoffion würde die Elektrode eine ausserordentlich hohe elektrische Aufladung erfahren.

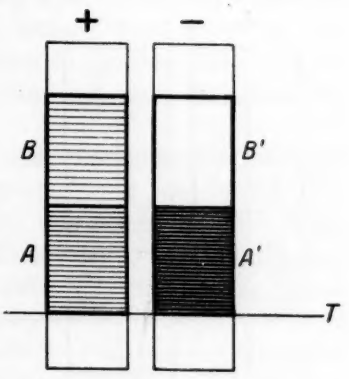


Fig. 3.

Fassen wir, was wir in erster Näherung tun können, den Elektrodenstreifen als Plattenkondensator auf, in dem die eine Belegung die Klemme und die andere Belegung die Schicht eingedrungener *H*-Ionen bildet, so ergibt sich aus der bekannten Formel für die Kapazität des Plattenkondensators unter Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante 80 des den Kondensator füllenden Wassers bei den obigen Versuchsbedingungen eine Kapazität von etwa $^1/_{10}$ cm. Der (siehe weiter unten) elektrostatisch gemessene Spannungsabfall längs der Elektrode beträgt rund 300 Volt oder 1 abs. elst. Potentialeinheit, so dass am unteren Ende des Kathodenstreifens höchsens eine Ladung von 0·1 elst. Einheiten sitzen kann. Nun trägt aber ein Grammäquivalent *H*-Ionen eine Ladung von rund $3 \cdot 10^{14}$ elst. Einheiten, so dass in die Elektrode höchstens $^1/_3 \cdot 10^{15}$ Grammäquivalent *H*-Ionen eingetreten sein können. Schätzen wir das Volumen, das diesen in der Elektrode zur Verfügung steht, auf rund 10^{-5} Liter, so ergibt sich eine *H*-Ionenkonzentration von rund $3 \cdot 10^{-11}$. Nun liegt der Neutralitäts-

punkt des Wassers bei $10^{-6.9}$ und der Umschlagspunkt des Lakmus bei $10^{-6.93}$, woraus man sofort berechnen kann, dass sich die *H*-Ionenkonzentration, um durch Lakmus gerade noch nachgewiesen werden zu können, um rund 15% gegenüber der des destillierten Wassers ändern muss. Die obige Zahl $3 \cdot 10^{-11}$ entspricht aber nur einigen Zehntel Promille, so dass also tatsächlich, wie oben behauptet, die beobachtete Rötung des Lakmus nicht durch einfaches Eindringen der *H*-Ionen allein entstanden sein kann. Wir müssen also annehmen, dass gleichzeitig entweder andere positive Ionen in fast äquivalenter Menge aus der Tauchzone nach oben abwandern, oder dass gleichzeitig mit den *H*-Ionen noch negative Ionen, und zwar keine *OH*-Ionen, aus der Flüssigkeit in die Elektrode eindringen.

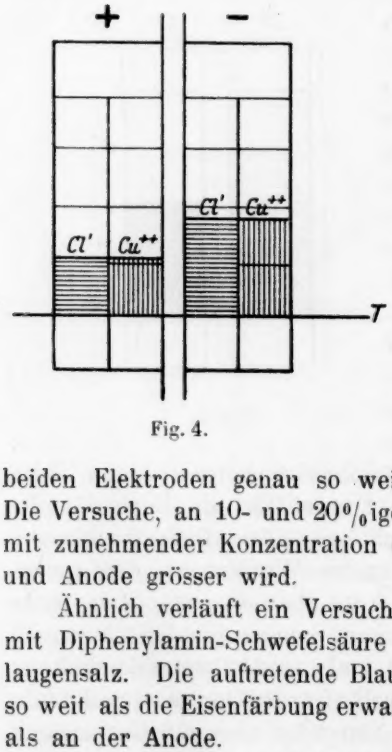


Fig. 4.

Ein Versuch, der uns den gleichzeitigen Nachweis von Kation und Anion am gleichen Streifen gestattet, lässt sich mit $CuCl_2$ ausführen. Bedient man sich geschlitzter Streifen (Fig. 4), so erkennt man während des Versuches, dass die vom Kupferion hervorgerufene Grünblaufärbung des Papiers an der Kathode sich höher nach oben erstreckt als an der Anode. Taucht man nunmehr nur eine Hälfte in Silbernitrat, so beobachtet man, dass das Chlor auf beiden Elektroden genau so weit steht, als die Grünfärbung reicht. Die Versuche, an 10- und 20%igen Lösungen ausgeführt, zeigen, dass mit zunehmender Konzentration die Höhendifferenz zwischen Kathode und Anode grösser wird.

Ähnlich verläuft ein Versuch mit Eisennitrat. Das Nitration wird mit Diphenylamin-Schwefelsäure nachgewiesen, das Eisen mit Blutlaugensalz. Die auftretende Blaufärbung reicht an beiden Elektroden so weit als die Eisenfärbung erwarten lässt, wiederum kathodisch höher als an der Anode.

Bariumchlorid kann auch bei Verwendung gefärbter Löschpapiere nachgewiesen werden. Das Bariumsulfat und der Silberchloridniederschlag stehen auf den Elektroden gleich hoch; beide aber kathodisch höher als anodisch.

In allen diesen Fällen haben wir den typischen Fall vor uns, dass

eine Mitnahme des Anions durch das Kation zur Kathode, und umgekehrt eine Mitführung des Kations vom Anion zur Anode stattfindet, was man auch als eine Verschiebung oder Wanderung des ganzen Moleküls interpretieren kann. Die Mitführung hat ihre Ursache in der Kompensation der Ladungsmengen, welche von einer Ionenart in einer Richtung transportiert wird.

Bei der Untersuchung von Salzen mit gefärbten Anionen, wie z. B. beim Permanganat, kann man die erfolgende Wanderung dieses Ions direkt beobachten. Bei den Versuchen mit Salzen der Alkalien Natrium und Kalium ist man auf den chemischen Nachweis der Anionen angewiesen. Derselbe lässt sich aber, wie bei der Salzsäure, einfach und deutlich hervorrufen. Aus den oben erwähnten Versuchen am $CuCl_2$ usw. darf man den Schluss ziehen, dass auch bei den Natrium- und Kaliumsalzen die Alkaliionen in gleicher Höhe wie die Anionen stehen werden, so dass man sich mit dem Nachweis der letzteren allein begnügen kann.

Zur Untersuchung gelangten verschieden konzentrierte Lösungen von Kaliumchlorid und -jodid und Natriumchlorid und -jodid. Die Papierstreifen werden nach dem Versuch, der durchschnittlich 5 Minuten dauerte, in eine Salpetersäure-Silbernitratlösung getaucht und dann auf eine Glasplatte gelegt. Im durchfallenden Licht sieht man die Höhe der Niederschläge sehr deutlich; nach Trocknen am Licht ist die vom reduzierten Silber herrührende Schwärzung besonders gut wahrnehmbar. Die Versuche erfolgten bei einer Spannung von 600 Volt, der Strom, welcher zu Beginn des Versuches 1 Milliamp. war, stieg nie über 6 Milliamp.

Versuche mit verdünnten Lösungen machen einen Auswaschversuch, wie schon oben beschrieben, notwendig. Der Ausfall ist ähnlich wie bei $^1/_{10}$ norm. HCl (vgl. Fig. 3), nur mit dem Unterschied, dass sich auf der Anode mehr Chlor findet, also in diesem Falle A stärker zu schraffieren wäre als A'; wiederum ist der obere Teil der Kathode chlorfrei. Wesentlich deutlicher werden die Verhältnisse bei Betrachtung konzentrierterer Lösungen. Immer ist der Niederschlag nach oben scharf abgegrenzt an der Kathode, diffus an der Anode. Von den Chloriden von Natrium und Kalium wurden Lösungen in den Konzentrationen 5%, 10%, 15% und 20% untersucht. Mit zunehmender Konzentration scheinen die Höhenunterschiede deutlicher zu werden. Bei den Jodiden liegen die gleichen Verhältnisse vor. Das Aussehen zweier Elektrodenstreifen nach einem Versuch mit den erwähnten Alkalisalzen veranschaulicht uns Fig. 2.

3.

Durch die oben beschriebenen Versuche und viele ähnliche erscheint es wohl als sichergestellt, dass man unter geeigneten Versuchsbedingungen eine elektrische Adsorption nicht nur von kolloiden, sondern auch von kristalloiden Stoffen an feste, chemisch neutrale Körper bewirken kann, und zwar nicht nur von einzelnen Ionen, sondern von ganzen, elektrisch neutralen Molekülen. Wir müssen uns nun die Frage vorlegen, durch welchen Mechanismus dieser Vorgang zustande kommt. Prinzipiell sind verschiedene Möglichkeiten denkbar, zwischen denen weitere Versuche, die im Gange sind, entscheiden sollen. Die einfachste Deutung wäre vielleicht die, dass nicht nur die Ionen, sondern auch die ganzen (undissoziierten) Moleküle im elektrischen Felde eine gerichtete Kraftwirkung erfahren. Dies könnte in einem homogenen Felde nur dann zustande kommen, wenn die Moleküle eine Ladung besitzen würden; und zwar kann hier wiederum das Molekül entweder durch Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons zu einem Ion werden oder kann es zur Bildung von Komplexmolekülen kommen, indem das neutrale Molekül noch ein Ion an sich bindet und dadurch eine elektrische Ladung bekommt. In der Tat weiss man seit langem, dass es in Salzlösungen fast stets allerlei Komplexverbindungen gibt, so dass diese Erklärungsmöglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist. — In einem inhomogenen Felde, wie es ja tatsächlich in der Tauchzone vorliegt, ist auch eine Bewegung ungeladener Moleküle denkbar, da ja z. B. elektrische Dipole in inhomogenen Feldern eine einseitige Kraftwirkung erfahren. Auch dem Einwande, dass diese Kraftwirkung nur von der Richtung der Inhomogeneität, nicht von der des Feldes abhängen könnte, lässt sich begegnen, wenn man bedenkt, dass die Moleküle ja zweifellos elektrisch unsymmetrisch gebaut, also nicht reine Dipole sind. Jedoch erscheint uns bei diesen Versuchen im Hinblick auf die relativ gegenüber den Abmessungen der Moleküle verschwindend kleine Inhomogeneität unserer Felder diese Erklärungsmöglichkeit recht unplausibel zu sein.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit liegt in der näheren Betrachtung des Vorganges des Eindringens einer Ionenart, z. B. der Kationen in den obigen Versuchen, in die Kathode. Wir haben oben berechnet, dass bereits eine verschwindend kleine Menge von + Ionen eine sehr hohe Aufladung des unteren Endes des Kathodenstreifens bewirken müsste; diese Raumladung würde nun nach ganz kurzer Zeit bereits sämtliche von der Kathodenklemme ausgehenden und nach unten laufenden Kraftlinien des Feldes in sich aufnehmen, oder mit anderen

Worten, sie würde das Feld gegen die Anode zu vollkommen abschirmen, so dass die ganze Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden auf den Kathodenstreifen allein entfallen müsste. Auf diese Weise ist jetzt die der Elektrode unmittelbar anliegende Flüssigkeitsschicht nicht mehr elektrischen Feldkräften unterworfen, sondern nur mehr der Wirkung der Diffusion. Diese nun wirkt bekanntlich immer im Sinne der Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden und wird daher, da in der Tauchzone momentan sich nur die Kationen befinden, Anionen dorthin aus der Lösung nachbefördern, und das wegen des grossen dort herrschenden Konzentrationsgefälles mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Durch die eindringenden Anionen wird nun die Raumladung der Kationen zum Teil kompensiert, das Feld wirkt wieder auf die Flüssigkeit, neue Kationen werden eindringen und der Vorgang wiederholt sich von neuem usf. Der sichtbare Endeffekt des beschriebenen Prozesses ist offenbar eine Anreicherung von neutralen Salzmolekülen in der Tauchzone der Kathode.

Der gleiche Vorgang muss nun aber auch an der Anode vor sich gehen. Berücksichtigen wir, dass im allgemeinen die beiden Ionenarten sich durch verschiedene Beweglichkeit und verschiedene Wertigkeit unterscheiden, so könnte man sich wohl vorstellen, dass der Einfluss der einen Ionensorte den der anderen überwiegen könnte, so dass eine vorzugsweise Adsorption an der einen Elektrode zustande kommt[1]). (Verschiedene Steighöhen!) Auffällig ist hier aber das Verhalten des *KCl*, von dem man wegen der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeit seiner Ionen nach dieser Anschauung keine selektive Adsorption erwarten sollte; im Gegensatz zum Versuch.

Dass die soeben diskutierte Erklärungsmöglichkeit wenigstens zum Teil den Erscheinungen wirklich gerecht wird, folgt aus Messungen der Spannung zwischen Metallklemme und Eintauchstelle der Elektrode mit Hilfe eines elektrostatischen, trägheitslosen Messinstruments (Wulfsches Zweifadenelektrometer) als Funktion der Zeit. Man bemerkt dann, dass nach Einschalten der Spannung das Potential an der einen Elektrode steigt und an der anderen fällt, und zwar steigt es stets an derjenigen

[1]) Die obige Theorie lässt sich auch mathematisch ausgestalten. Sie beruht auf der Auflösung eines Systems von drei partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die die Diffusion unter der Einwirkung äusserer elektrischer Kräfte darstellen. Die Lösung bietet einige mathematische Schwierigkeiten, die sich aber in absehbarer Zeit beseitigen lassen dürften. Die Erledigung des Problems ist auch deshalb besonders wichtig, weil sie auch die vollständige Erfassung der gewöhnlichen Elektrolyse gestattet, die merkwürdigerweise bisher nur sehr unvollkommen mathematisch behandelt worden ist.

Elektrode, an der der Elektrolyt im Überschuss adsorbiert wurde. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch bei Adsorptionsversuchen mit kolloiden Farbstoffen. Die Erscheinung wird derzeit von einem von uns (Blüh) an einem grossen Material verfolgt und wird nach Abschluss der Versuch an anderer Stelle veröffentlicht werden. Wir hoffen, aus diesen elektrischen Messungen genaue Aufschlüsse über den Mechanismus der Erscheinung zu erhalten und sie anderseits auch zu einem empfindlichen Verfahren zum Nachweis kleiner Mengen adsorbierter Substanz (besonders ungefärbter) ausarbeiten zu können.

Man könnte schliesslich noch auf die Vermutung kommen, dass die vorzugsweise Adsorption verschiedener Körper auf der Kathode der mechanischen Mitschleppung der betreffenden Körper durch das kataphoretisch (oder endosmotisch) zur Kathode wandernde Wasser herbeigeführt sein könnte. Diese Vermutung lässt sich aber dadurch widerlegen, dass erstens eine ganze Reihe von Stoffen, sowohl kristalloiden als auch kolloiden, ganz scharf auf der Anode adsorbiert wird, was mit der Hypothese der Wassermitführung unverträglich ist, und dass zweitens eine direkte Beobachtung des Feuchtigkeitsgrades der Elektroden zeigt, dass die Wasserüberführung bei den hier verwendeten Strömen und Spannungen verhältnismässig geringfügig ist und dass schliesslich drittens die elektrostatischen Messungen in reinem Wasser gezeigt haben, dass hier erst nach einiger Zeit auch ein kleiner Spannungsanstieg an der Anode erfolgt, der der Kataphorese des Wassers zugeschrieben werden kann; dieser Anstieg ist jedoch klein gegenüber den Spannungsänderungen bei Adsorption von Elektrolyten. Nach diesem Stande sind wir eher geneigt, der in der Literatur öfters ausgesprochenen Ansicht beizustimmen, dass umgekehrt das Wasser durch die in ihm enthaltenen Ionen zur kataphoretischen Wanderung veranlasst wird. Wie auch immer die endgültige Erklärung der in § 2 beschriebenen Versuche lauten wird, geht doch auf jeden Fall aus ihnen hervor, dass es möglich ist, die Adsorption eines gelösten Stoffes an einen festen Körper elektrisch zu beeinflussen. Es liegt nahe, diese Erscheinungen mit den Erscheinungen der normalen Adsorption von Lösungen an feste Körper in Parallele zu stellen und sie als Modellversuche für die normale Adsorption zu benützen, um an ihnen die bei der normalen Adsorption wirksamen Kräfte kennen zu lernen.

In der Tat nimmt man heute wohl allgemein an, dass die Adsorptionserscheinungen auf elektrische Kräfte zurückzuführen seien und unterscheidet eine „polare“ und eine „nichtpolare“ Adsorption[1]). Bei

[1]) Vgl. u. a. H. Freundlich, Kolloidchemie.

der ersteren ist das Adsorbens gegenüber dem Lösungsmittel elektrisch geladen und adsorbiert dann vorzugsweise solche gelöste Stoffe, die den entgegengesetzten Ladungssinn gegen das Lösungsmittel haben. Bei der letzteren sind nach Langmuir[1]) die aus dem Kristallgitter des Adsorbens herausragenden „Restvalenzen" verantwortlich, die nach den modernen, von Kossel[2]) entwickelten Ansichten über den Molekülbau ebenfalls elektrischer Natur sind und die auf das Adsorptiv ähnlich wie die „Kohäsionskräfte" einwirken, die nach den Theorien von Debye, Keesom, Zwicky u. a.[3]) elektrischer Natur sind. In Parallele mit unseren Versuchen ist, wie man sieht, unmittelbar die polare Adsorption zu stellen, die bei der Adsorption von starken Elektrolyten, aber auch von Farbstoffen an feste Körper von der Art der Kohle massgebend ist. Die Kohle ist wie die meisten festen Substanzen gegen Wasser oder wässrige Lösungen negativ geladen, entsprechend der Coehnschen Regel, nach der sich bei der Berührung zweier Dielektrika der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv läd gegenüber dem Stoff mit der niederen Dielektrizitätskonstanten.

Nun beobachtet man, dass Elektrolyte von Kohle und ähnlichen Substanzen stark adsorbiert werden, und zwar nicht nur, wie man auf den ersten Blick erwarten sollte, das positive Kation, sondern auch das Anion, d. h. das ganze Molekül. Nach unseren Überlegungen in § 2 ist das ja nun auch nicht anders möglich, da bei Adsorption nur einer Ionensorte die Entladung des Adsorbens durch chemisch noch nicht nachweisbare Mengen von Kationen erfolgen müsste. Interessant ist es nun, dass die Menge adsorbierter Substanz von ihrer chemischen Zusammensetzung, und zwar von der Natur des Kations und der des Anions abhängig ist. Nach den sorgfältigen Untersuchungen von Rona und Michaelis[4]) kann man in bezug auf die Wirksamkeit für die Adsorption die Anionen und die Kationen in eine Reihe ordnen und erhält u. a. für die Anionen die Reihe (geordnet nach abehmender Wirksamkeit) *CNS*, *J*, *Br*, *Cl*, SO_4.

Das stimmt mit unseren Versuchen insofern gut überein, als beobachtet wurde, dass die Chloride ganz überwiegend an der Kathode adsorbiert werden, die Sulfate hingegen an beiden Polen beinahe gleich. Für die Kationen finden Rona und Michaelis, dass

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221, 1916; **40**, 1361 (1918).

[2]) Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

[3]) Vgl. u. a. P. Debye, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, Handb. d. Radiologie von Marx, VI. Band.

[4]) Biochem. Zeitschr. **94**, 240 (1919).

die Adsorbierbarkeit der betreffenden Salze mit der Wertigkeit im allgemeinen ansteigt und dass bei Schwermetallsalzen die Kationen mit der geringeren Lösungstension am wirksamsten sind. Aus unseren Versuchen scheint hervorzugehen, dass Salze mit hochwertigen Kationen an der Kathode besonders stark adsorbiert werden, doch ist vorläufig zur genaueren Vergleichung das Beobachtungsmaterial noch zu klein und die Methode noch zu roh. Als besonders wirksam erwies sich bei den Versuchen von Rona und Michaelis das Kation $H^{\cdot}$, was mit unseren Versuchen mit Adsorption von Säure an der Kathode in bestem Einklang steht. Im selben Sinne spricht die Beobachtung, dass bei Adsorption an Kohle Zusatz von *H*-Ionen die Adsorption eines Salzes erhöht, Zusatz von *OH*-Ionen sie erniedrigt.

Auch die Adsorption von Farbstoffen geht mit unseren Versuchen durchaus parallel, indem nach Freundlich[1]) und Michaelis und Rona[2]) negative Adsorbentien ausschliesslich basische Farbstoffe adsorbieren, die in unseren Versuchen in der Regel an der Kathode adsorbiert werden. Auffallend ist auch die merkwürdige Erscheinung, dass im Gegensatz hierzu positive Adsorbentien keineswegs scharf differentieren, was sich in unseren Versuchen in der Erscheinung abspiegelt, dass der Unterschied in der Anfärbung zwischen den beiden Elektroden weit grösser bei positiv geladenen Farbstoffen ist, als bei negativen.

Im Sinne der elektrischen Auffassung der Farbstoffadsorption spricht auch ein Versuch von Gaubert[3]), der einen oktaedrischen Bleinitratkristall in eine Methylenblaulösung legte und beobachtete, dass sich nunmehr am Kristall Hexaederflächen ausbildeten, die den Farbstoff adsorbierten, also sich blau färbten, während die Oktaederflächen ungefärbt blieben. Gemäss unseren heutigen Kenntnissen über den Gitteraufbau der Kristalle kann es keinem Zweifel unterliegen, dass diese interessante Erscheinung auf dem verschiedenen elektrischen Verhalten der Gitterflächen im Kristall zurückzuführen ist.

Aus diesen Umständen kann man wohl mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass der Mechanismus der normalen polaren Adsorption dem unseren Versuchen zugrunde liegenden Mechanismus weitgehend analog ist und dass bei der Adsorption eines Elektrolyten speziell das eine Ion das andere „mitnimmt", sodass es zu einer Adsorption nicht nur einzelner Ionen, sondern ganzer Moleküle kommt.

[1]) Freundlich und Goser; Freundlich, Kolloidchemie.
[2]) Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919).
[3]) Zitiert nach C. H. Desch, Nature, **117**, 694 (1926).

4. Das Verhalten von Nichtelektrolyten.

Weitere Versuche mit der in § 1 beschriebenen Apparatur wurden mit organischen Verbindungen angestellt, die keine Elektrolyte sind, wie z. B. Zucker, Stärke, Harnstoff u. a. Nach den Ergebnissen über die Adsorption von Kolloiden war es zumindest wahrscheinlich, dass auch diese Substanzen sich im elektrischen Feld gerichtet adsorbieren lassen würden. Gibt es doch keine scharfe Grenze zwischen Kolloiden und Kristalloiden, sondern nur einen allmählichen Übergang, und ein Molekül einer komplizierten Verbindung, wie etwa das Hämoglobin, kann ebenso gut als Molekül wie als Kolloidkorpuskel aufgefasst werden. Analoges gilt vom Eiweiss. Während jedoch für das Eiweissmolekül das Vorhandensein einer Ladung lange bekannt ist und auch aus den Versuchen von Hardy[1]) und W. Pauli[2]) hervorgeht, dass es sich durch Zusatz von kleinen Mengen Säure kataphoretisch an die Kathode und durch Base an die Anode führen lässt, ist bei anderen Verbindungen mit kleinerem Molekulargewicht wegen der grossen Schwierigkeit dieser Versuche eine solche Wanderung im elektrischen Feld nicht bekannt, mit Ausnahme des Rohrzuckers, der nach Coehn[3]) in neutraler Lösung und in saurer Lösung zur Kathode, in basischer zur Anode wandert.

Das Arbeiten mit solchen Substanzen ist mit der Fürthschen Apparatur ebenso einfach wie mit anderen Substanzen, wenn es gelingt, die Stoffe auf den Elektroden durch geeignete Reaktionen nachzuweisen. Im folgenden sind einige einleitende und orientierende Versuche in dieser Richtung beschrieben.

Die elektrische Adsorption von Stärke lässt sich durch einen einfachen Kunstgriff leicht deutlich sichtbar machen. Als Elektroden verwendet man wieder Filtrierpapier und als Flüssigkeit eine wässrige Lösung sogenannter „löslicher" Stärke. Bringt man die Elektroden nach Beendigung des Versuches in eine Lösung von Jod-Jodkali, so werden die stärkehaltigen Stellen violett, dann rein blau. Die Färbung tritt in der Tauchzone der Anode auf, woraus sich eine Adsorption der Stärke an der Anode ergibt.

Die Adsorption von Zucker lässt sich am einfachsten auf den Elektroden mit Hilfe der Fehlingschen Reaktion nachweisen. Man verwendet hier vorteilhafterweise Schamotteelektroden, weil die Reaktion im siedendheissen Zustand ausgeführt werden muss und dabei das

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 385 (1900).
[2]) Hofmeisters Beiträge z. Chem., Phys. u. Path. **7**, 531 (1906).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 652 (1909).

Papier leicht zerstört wird. Hat man sich auf den Elektroden die Eintauchstellen markiert, so sieht man, dass die Rotfärbung durch die Fehlingsche Reaktion auf beiden Elektroden stattfindet, auf der Kathode jedoch reicht die Färbung nach oben über die Tauchstelle hinaus, im Gegensatz zur Anode. Daraus schliessen wir auf eine vorzugsweise Adsorption des Zuckers an der Kathode, im Einklang mit den Versuchen von Coehn an neutralen Lösungen. Die Versuche wurden mit Maltose, Dextrose und Lävulose mit gleichem Ausfall angestellt.

Harnstoff kann man auf Filterpapieren bei den verwendeten Spannungen bei Versuchsdauern von etwa einer halben Stunde so stark anreichern lassen, dass er an der Seite stärkerer Adsorption nach dem Trocknen auskristallisiert. Statt dessen kann man auch den Harnstoff in kleinen Mengen bei kurzer Versuchszeit auf gefärbtem Filterpapier mit Quecksilbernitrat nachweisen, wobei ein gut sichtbarer weisser Niederschlag entsteht. Während der Versuchsausfall bei kurzer Versuchszeit kein deutliches Resultat in einem oder dem anderen Sinne erkennen lässt, zeigt sich bei längerer Versuchsdauer deutliche vorzugsweise Adsorption an der Kathode.

Was die Theorie dieser Erscheinungen betrifft, die natürlich noch weiter ausgeführt werden sollen, so wird man in diesem Falle wohl nicht fehlgehen, wenn man sie auf die Adsorption geladener Moleküle zurückführt. Dies wird man um so eher tun dürfen, als man, wie oben erwähnt, einen allmählichen Übergang zwischen kolloiden und kristalloiden Stoffen erwarten darf und daher nicht einzusehen ist, warum dieselben Vorgänge, die bei den Kolloiden zur Aufladung der Kolloidpartikel führen, nicht auch eine Aufladung von Molekülen bewirken sollten. Auch bei diesen Versuchen kann man an dem Pol, an dem die vorzugsweise Adsorption erfolgt, einen Potentialanstieg im Laufe des Vorganges mit dem elektrostatischen Instrument beobachten und gewinnt so eine Kontrolle des chemischen Verfahrens.

5. Die polare Adsorption von Gasen.

Eine Reihe von Versuchen wurde der Adsorption von Gasen in elektrischen Feldern gewidmet. Obzwar hier unter normalen Umständen nicht mit dem Vorhandensein geladener Moleküle, d. h. von Gasionen gerechnet werden kann, ist es doch nicht ausgeschlossen, dass sich infolge des verschiedenen elektrischen Charakters der Gase, der sich in grösserer oder kleinerer Elektronenaffinität äussert, eine elektrische Differenzierung der Adsorption an den Elektroden je nach der Natur des Gases zeigen könnte. Die Versuche sind deshalb nicht so einfach,

weil bei den kleinen zu erwartenden Mengen adsorbierten Gases empfindliche Nachweismethoden gefunden werden müssen. Da jedenfalls Resultate nur mit chemisch stark wirksamen Gasen zu erwarten sind, wurden zunächst mit zwei solchen Gasen und zwar mit Sauerstoff und mit NH_3 Versuche angestellt.

Der Versuch mit Sauerstoff wird so durchgeführt, dass in der in § 1 beschriebenen Apparatur Elektroden aus Papier zur Verwendung gelangen, das mit Stärkekleister und KJ imprägniert ist. Sie werden mit destilliertem Wasser getränkt und tauchen in ein Gefäss mit Wasser ein, dem man etwas H_2O_2 beigesetzt hat. Nach Anlegen der Spannung zeigt sich nach einiger Zeit an der Tauchzone der Kathode ein blauvioletter Streifen, der rasch breiter wird und sich allmählich gegen die Klemme emporzieht. Die Tauchzone der Anode bleibt weiss und nur das unterste Ende des Papierstreifens, das in die Flüssigkeit hineinragt, wird gefärbt. Die Reaktion ist so zu erklären, dass an den gefärbten Stellen das KJ durch „naszierenden" (atomaren) Sauerstoff zerlegt wurde und das freie Jod in bekannter Weise die Stärke gefärbt hat.

Um zu zeigen, dass es wirklich der atomare O gewesen sein muss, der die Färbung bewirkt hat, und nicht das O_2 Molekül, kann man die Elektroden in freier Luft oder in gasförmigem Sauerstoff aufhängen, wobei der Effekt vollständig ausbleibt.

Noch instruktiver kann man dies in dem folgenden Versuch zeigen. In verdünnter H_2SO_4 lässt man zwischen Pt-Elektroden Elektrolyse vor sich gehen, nachdem man über die Anode eine mit Wasser gefüllte Eprouvette so gestülpt hat, dass die dort sich entwickelnden Sauerstoffblasen in ihr aufsteigen müssen. Die Eprouvette enthält der Länge nach einen mit Jodkali-Stärke imprägnierten Papierstreifen. Der Papierstreifen zeigt sich nun seiner ganzen Länge nach, obzwar er von den Gasblasen bespült wird und am oberen Ende in Sauerstoffatmosphäre eintaucht, vollkommen ungefärbt, bis auf das untere Ende dort, wo es in unmittelbarer Nähe der Anode gewesen ist. Hier zeigt sich ein blauvioletter Fleck. Daraus müssen wir schliessen, dass der an der Pt-Anode entwickelte Sauerstoff kurze Zeit die Fähigkeit beibehält, das KJ zu zersetzen, wahrscheinlich weil noch nicht alle O-Atome sich zu O_2-Molekülen zusammengeschlossen haben.

Hängt man einen KJ-Stärkepapierstreifen ohne Spannung in die H_2O_2-Lösung, so zeigt sich ebenfalls nach einiger Zeit eine diffuse Färbung der eingetauchten Stellen. Man kann leicht zeigen, dass diese Färbung dadurch zustande kommt, dass unter normalen Umständen das H_2O_2 unter Bildung von atomarem O zerfällt, und zwar

besonders stark dort, wo wie an der Oberfläche des Papiers eine Rauhigkeit der Grenzfläche vorhanden ist. Verhindert man den Zerfall des H_2O_2, indem man den Versuch im Dunkeln ausführt, so bleibt die Färbung aus und auch der Spannungsversuch wird jetzt rein, d. h. Färbung tritt nur in der Tauchzone der Kathode auf.

Macht man die H_2O_2-Lösung durch Zusatz von KOH alkalisch, so zeigt ein eingetauchter Streifen ohne Spannung keine Färbung, da die Jodreaktion in alkalischer Lösung nicht vor sich geht; der Zerfall des H_2O_2 wird hierdurch jedoch beschleunigt, was man an starker Blasenbildung am Papier sehen kann. Macht man nun hier den Spannungsversuch, so fällt er genau so scharf aus, wie der obige Dunkelversuch. Man sieht hieraus, dass die unter dem Einflusse der Spannung an der Kathode befindlichen O-Atome hierdurch die Fähigkeit erlangt haben, die Reaktion mit dem KJ selbst in alkalischer Lösung zu bewirken[1]).

Dass die Färbung auf der Kathode auftritt, würde zunächst vermuten lassen, dass sie durch positive O-Ionen hervorgerufen sein könnte. Doch da sich aus dem H_2O_2 sicherlich neutrale O-Atome entwickeln, wäre es nicht recht zu verstehen, durch welchen Prozess sie ionisiert, d. h. ihnen ein Elektron entrissen worden sein sollte. Im Sinne des obigen Versuches spricht eher die Annahme, dass die O-Atome, die an der Kathode entstehen, sich dort negativ aufladen und dass die so entstandenen O-Ionen (O' oder O''), stärker bei der Zersetzung des KJ wirksam sind. Doch wird man wohl keineswegs umhin können, den Versuch als Anreicherung von O am negativen Pol, also als elektrische Gasadsorption zu deuten[2]). In Anbetracht dieses Umstandes ist die Tatsache auffallend, dass das O-Atom, gemäss seiner Stellung im periodischen System der Elemente ausgesprochen elektronenaffin ist, d. h. bestrebt ist, ein Elektron aufzunehmen, was physikalisch auch so ausgedrückt werden kann, dass ein O-Atom in einem inhomogenen elektrischen Feld eine vorzugsweise Kraftwirkung nach dem negativen Pol erfahren dürfte. Die Stichhaltigkeit dieser Hypothese kann wohl nicht allzuschwer durch Versuche mit anderen Gasen mit positiver und negativer Elektronenaffinität geprüft werden, was in der nächsten Zeit

---

[1]) Der Versuch kann nicht dadurch erklärt werden, dass unter dem Einfluss des Feldes das OH-Ion von der Kathode weggewandert ist und die Lösung dort also nicht mehr alkalisch ist, da der gefärbte Streifen rasch über die Flüssigkeit emporsteigt, während die OH-Ionen nur aus dem unter Wasser befindlichen Teil des Streifens abgewandert sein können.

[2]) Vgl. auch die Ansicht von Freundlich, Kolloidchemie, 3. Aufl. S. 166.

ausgeführt werden soll. Dass die Elektronenaffinität der Gase für die normale Adsorption derselben an feste Körper massgebend ist, geht aus den zahlreichen Untersuchungen über Gasadsorption hervor und stimmt u. a. mit der Tatsache sehr gut, dass Edelgase sehr schwache Adsorption aufweisen.

Eine gewisse Analogie auf Grund dieses Gesichtspunktes hat hierzu der zweite Versuch mit NH_3. Hängt man zwei Papierelektroden, die mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung getränkt sind, in gasförmiges NH_3, so färbt sich die Anode rot, was auf elektrische Adsorption des NH_3 am positiven Pol schliessen lässt. Besser geht dieser Versuch noch mit höherer Spannung als den oben verwendeten 600 Volt vor sich, was sich in diesem Falle, wo die Elektroden sich in einer Gasumgebung befinden, ohne weiteres durchführen lässt, da ja hier kein Strom auftreten kann. Aus diesem Grunde kann man auch zur Spannungserzeugung einfach eine Influenzelektrisiermaschine verwenden. Um Spitzenwirkung und „elektrischen Wind" zu vermeiden, macht man am besten die Elektroden kugelförmig aus mit Phenolphthalein getränktem Gips oder Gelatine mit etwa 2 cm Durchmesser. Man hängt sie an Kupferdrähten als Zuleitungen in einem vertikalen Glaszylinder auf, um Luftströmungen zu vermeiden. Der Zylinder steht auf einem horizontalen engen Drahtnetz, unter welchem ein etwas Ammoniak enthaltendes Becherglas steht, das den gleichen Durchmesser hat, als der Glaszylinder. Zwischen Drahtnetz und Becherglas ist eine Glasplatte zwischengeschoben. Stellt man jetzt die Spannung an und entfernt vorsichtig die Glasplatte, so diffundiert langsam das NH_3 nach oben und es zeigt sich die erwähnte Rotfärbung an der positiven Kugel; die negative Kugel bleibt weiss. Unterbricht man nun den Zutritt des NH_3, indem man die Glasplatte wieder vorschiebt, so geht infolge des Zutrittes des CO_2 der Luft die Rotfärbung allmählich wieder zurück, worauf der Versuch einige Male wiederholt werden kann. Bei zu langer Einwirkung des NH_3 oder bei Nichtvermeidung von Luftströmungen kann leicht eine Rotfärbung beider Elektroden eintreten.

Zur Erklärung dieses Versuches bleiben wieder einige Erklärungsmöglichkeiten offen. Die Annahme, die wiederum am naheliegendsten ist, dass negativ geladene NH_3-Moleküle zum positiven Pol gewandert sind, lässt sich leicht widerlegen, indem man Ammoniakdampf gegen den isolierten Pol eines Elektrometers kleiner Kapazität bläst, das vorher positiv aufgeladen war. Das Elektrometer zeigt keine Spur von Entladung, obzwar man sich nach dem Muster der Überlegung von § 2 leicht ausrechnen kann, dass, um die Rotfärbung des Phenol-

phthaleins hervorzurufen, so beträchtliche Mengen von Ionen im Ammoniakdampf hätten enthalten sein müssen, dass sie eine Entladung des Elektrometers hervorrufen würden. Es könnte sich weiter um eine Adsorption des ungeladenen NH_3-Moleküls handeln. Dasjenige nämlich, was an der Elektrode die Rotfärbung hervorruft, ist ja das durch die Entstehung von NH_4 freigewordene OH, wobei das erstere wiederum durch Anlagerung eines H-Ions an das NH_3 entstanden ist. Das NH_3 hat also, wie man sagen kann, eine Tendenz zur Anlagerung eines positiven Ions, ist also in elektrischer Beziehung einem Gas mit negativer Elektronenaffinität vergleichbar. Es müsste sich also entgegengesetzt wie der Sauerstoff verhalten und an der Anode adsorbiert werden, was auch tatsächlich der Fall ist.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre es auch hier, dass überhaupt keine selektive Adsorption des Ammoniaks vorliegt, sondern nur eine verstärkte chemische Reaktionsfähigkeit an der Anode, was eventuell so erklärt werden könnte, dass auf den Elektroden die an der Oberfläche sitzenden Wasserdipole durch das elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet worden sind, und auf der negativen Seite ihre negativen Enden, an denen die OH sitzen, vorstrecken, und auf der positiven Seite ihre positiven Enden, an denen die H-Ionen sitzen, so dass die Anlagerung des H und die Bildung des Ammoniums an diesem Pol leichter vor sich ginge. Diese Annahme der gerichteten Oberflächenmoleküle würde auch ganz im Sinne der Langmuirschen Adsorptionstheorie liegen. Vielleicht spielen beide Umstände eine Rolle und kommt der Effekt durch eine Kombination beider zustande.

Für die Möglichkeit der polaren Adsorption von Wasserdampf, und zwar am negativen Pol, spricht erstens der Umstand, dass bekanntlich bei der Kondensation von Wasserdampf durch Gasionen die Kondensation zuerst an den negativen Ionen stattfindet, zweitens haben Versuche von Leonard B. Loeb (Berkeley)[1]) ergeben, dass in starken elektrischen Feldern tatsächlich eine stärkere Kondensation von Wasserdampf am negativen Pol vor sich geht.

Die Versuche werden mit geeigneten Methoden fortgesetzt und auf andere Gase ausgedehnt werden.

---

[1]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung des genannten Herren.

Prag, Juli 1926.

Über das Molekulargewicht und den Gelzustand der Gelatine.

Von

J. Eggert und **J. Reitstötter.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 26.)

Messung des osmotischen Druckes von Gelatinesolen.

Das Molekulargewicht der Gelatine ist wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen. So ermittelte W. Biltz[1]) aus Messungen des osmotischen Druckes den Wert dieser Grösse zu rund 30000. Ähnliche Werte erhielten R. Wintgen und H. Löwenthal[2]) auf folgendem Wege. Chromoxydhydrosole verschiedenen Dispersitätsgrades geben mit Gelatinelösungen unlösliche Fällungen. Im Maximum der Fällung werden von einem Äquivalentgewicht des kolloiden Chromoxydes stets 30000 g Gelatine gefällt. Dieser Wert stimmt auffallend gut mit dem osmotisch ermittelten Molekulargewicht der Gelatinen überein. Gemeinsam mit den Herren W. Schröter und Dr. E. Tiedemann von uns durchgeführte Bestimmungen des osmotischen Druckes führten bei Handelsgelatinen ebenfalls zu Molekulargewichten von etwa rund 30000, bei elektrodialytisch[3]) gereinigten Gelatinen zu Molekulargewichten von rund 40000.

Der zur Messung des osmotischen Druckes benutzte Apparat bestand aus einem Steigrohr von 7 mm innerer Weite, das mit einer Stricheinteilung versehen war und an einem Ende eine Erweiterung auf 20 mm besass, über die bequem das Dialysierhäutchen (ein Kollodiumsack) aufgezogen und mit einem Bindfaden befestigt werden konnte. Das Gefäss, in das der Kollodiumsack hineingehängt war, fasste 3350 cm^3. Diese Flüssigkeitsmenge spielt dann eine Rolle, wenn Gelatinen untersucht werden, die nicht frei von Elektrolyten sind. Wir haben den Einfluss der Menge angewandter Aussenflüssigkeiten besonders untersucht und gefunden, dass die angegebene Flüssigkeitsmenge genügt, um die Elektrolytkonzentration im Aussenwasser so weit herabzudrücken, dass sie auf den osmotischen Druck keinen wesentlichen Einfluss mehr ausübt. Durch diese Anordnung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 719 (1916).

[2]) Kolloidzeitschr. **34**, 292 (1924).

[3]) Vgl. Elektro-Osmose A.-G., D. R. P. 293188, 293762, A. P. 1577660; P. H. Prausnitz, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 35 (1922).

wird der Einfluss von Membrangleichgewichten praktisch ausgeschaltet, so dass sich eine Donnan-Korrektur erübrigt. Wie J. Loeb[1]) berechnete, ist diese Korrektur in den von uns betrachteten Fällen zu vernachlässigen.

Die Temperatur hielten wir möglichst auf $+20°$ C; von der Verwendung eines besonderen Thermostaten konnten wir ohne Bedenken absehen, da eine überschlagsmässige Rechnung schon ergibt, dass die durch geringe Temperaturschwankungen hervorgerufenen Fehler innerhalb der sonstigen Versuchsfehlergrenzen liegen. Auch die durch das Eindringen von Aussenflüssigkeit in den Kollodiumsack bedingten Konzentrationsverringerungen konnten unberücksichtigt bleiben.

Die Herstellung der Gelatinelösung erfolgte mit grosser Sorgfalt: Die abgewogenen Gelatineblätter liessen wir erst 15 Minuten lang in einem Messkolben bei Zimmertemperatur in der fünffachen Menge Wasser quellen, füllten dann mit Wasser bis zur gewünschten Konzentration auf und brachten alsdann die Gelatine durch Erwärmen auf 40° C während einer halben Stunde in Lösung. — Als Lösungsflüssigkeit und als Aussenlösung benutzten wir destilliertes Wasser, dass bei etwa 15° mit Thymol gesättigt war.

Wir bestimmten den osmotischen Druck von 0·5%igen, 0·25%igen und 0·125%igen Lösungen; die 0·5%ige Lösung wurde jeweils nach dem soeben beschriebenen Verfahren hergestellt, während die beiden anderen Lösungen aus dieser durch Verdünnen gewonnen wurden.

Für einige Handelsgelatinen sind in der Tabelle 1 die osmotischen Drucke zusammengestellt (in cm H_2O), aus denen sich die ebenfalls angegebenen Molekulargewichte berechnen. In den beiden ersten Kolumnen a sind die Messungen eingetragen, die wir an einem 5%igen Sol erhielten, in den Kolumnen b die an einem 0·25%igen und endlich in c die an einem 0·125%igen.

Man sieht, dass die für Handelsgelatinen bestimmten Werte mit den aus der Literatur bekannten Zahlen gut übereinstimmen. Die an elektrodialysierten Gelatinen bestimmten osmotischen Drucke dagegen liefern grössere Molekulargewichte.

Die aus den Solen verschiedener Konzentration berechneten Molekulargewichte stimmen im Mittel nur auf 20% überein. Bei gewissen Gelatinen wächst das Molekulargewicht mit fallender Konzentration, bei anderen Gelatinen nimmt es (reproduzierbar) ab.

Da in Sekundäreinflüssen, wie schon betont, der Grund für dieses Verhalten nicht zu suchen ist, bleibt nur die Deutung übrig, dass die kolloid gelösten Gelatineteilchen (Mizellen) beim Verdünnen bisweilen in kleinere zerteilt werden, bisweilen zu grösseren zusammentreten. Dieser Effekt ist aber, wohl bemerkt, nur unerheblich (Mittel $\pm$ 20%), so dass man trotz dieser Schwankungen des Molekulargewichtes im grossen und ganzen von einem unveränderten Lösungszustand der

[1]) J. Loeb, Die Eiweisskörper, Berlin 1924, S. 169 ff.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Gelatine	a		b		c	
	Osmotischer Druck eines 0·5%igen Gelatinesols in cm Wasser	Daraus berechnetes Molekulargewicht	Osmotischer Druck eines 0·25%ig. Gelatinesols in cm Wasser	Daraus berechnetes Molekulargewicht	Osmotischer Druck eines 0·125%ig. Gelatinesols in cm Wasser	Daraus berechnetes Molekulargewicht
Stoess, mittelhart, 8196[1]	3·7	33200	1·8	34700	0·9	31100
Schweinfurt, 764[2] . . .	4·2	29470	2·6	23500	1·6	19000
Nelson, Leaf[3]	4·4	28000	2·4	24500	1·55	20200
Stoess, weich, 8141[1] .	5·2	23670	2·05	29450	1·0	31200
Schweinfurt, 6376[2] . .	5·5	22800	2·55	22800	1·05	29500
dieselbe, elektrodialysiert	3·45	42000	1·3	42000	0·8	33800
Schweinfurt 764, elektrodialysiert	2·4	51200	1·5	40100	0·7	41000

Gelatine bei hohen und niedrigen Konzentrationen reden kann. Von dieser Tatsache werden wir später Gebrauch machen[4].

Im Anschluss an diese experimentellen Bestimmungen seien nun einige Überlegungen allgemeinerer Natur angestellt.

Betrachtungen über den Gelzustand der Gelatine.

Unsere Molekulargewichtsbestimmungen beziehen sich auf die Grösse der Gelatinemizelle, unter der Annahme, dass die Mizelle beim kolloiden Lösen unverändert bleibt; unter Mizelle ist also das Elementarteilchen der Gelatine verstanden, das im Sol osmotisch wirksam ist. Der Wassergehalt, den die Gelatinemizelle beim Lösen in sich aufnimmt, wird uns erst später beschäftigen.

Legt man für das Molekulargewicht den an elektrodialysierter Gelatine beobachteten Wert von rund 40000 zugrunde, so lässt sich

[1] Heidelberger Gelatine-Fabrik Stoess & Co., Ziegelhausen bei Heidelberg.

[2] Deutsche Gelatine-Fabriken A.-G., Schweinfurt.

[3] G. Nelson, Dale & Co., Warwick (England).

[4] C. R. Smith konnte sogar eine strenge Proportionalität zwischen osmotischem Druck der Gelatine und ihrer Konzentration feststellen; für das von ihm untersuchte Material berechnet er das Molekulargewicht zu $M = 96000$, ein Wert, den wir nie beobachteten, obwohl Tabelle 1 nur wenige unserer Versuche enthält; Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1350 (1921).

für die Mizelle in lufttrockenem Zustande folgender Durchmesser berechnen: 40000 g Gelatine nehmen einen Raum von $3 \cdot 10^4$ cm³ ein, unter Berücksichtigung einer Dichte der lufttrockenen Gelatine von rund 1·3 g/cm³[1]). Da $6 \cdot 10^{23}$ Gelatinemizellen in diesem Raum enthalten sind, hat ein Teilchen das Volumen von $5 \cdot 10^{-20}$ cm³; der Durchmesser der Mizelle beläuft sich also auf rund 37 Å.

R. Wintgen und H. Vogel[2]), folgern andererseits, dass das Verbindungsgewicht der Gelatine bei chemischen Umsetzungen (Lösen in Säuren und Alkalien) rund 850 beträgt. In Verbindung mit den von uns gefundenen Werten von 40000 folgt hieraus, dass die Kolloidmizelle aus 40000 : 850 rund 50 Elementarmolekeln aufgebaut ist. Unter einer Gelatinemolekel ist dabei im Gegensatz zur Gelatinemizelle dasjenige Elementarteilchen verstanden, mit dem sich die Gelatine an chemischen Prozessen beteiligt[3]). Da der Durchmesser einer Gelatinemizelle etwa 37 Å beträgt, errechnet sich der Durchmesser einer Gelatinemolekel zu 5 Å.

Um einen Überblick über die Art und die Anzahl der Atome zu gewinnen, die beim Aufbau der Molekel und weiterhin beim Aufbau der Mizelle beteiligt sind, wollen wir die folgenden Überlegungen anstellen: Nach den in der Literatur vorliegenden quantitativen Analysen[4]) enthält die Gelatine im Mittel etwa rund 50% *C*, 6·5% *H*, 18% *N*, 25% *O*, was einer Bruttoformel von $C_{35}H_{57}O_{13}N_{11}$ ($M = 803$) entsprechen würde. In einer Molekel sind folglich rund 120 Atome, in einer Mizelle das 50fache, d. h. rund 6000 Atome enthalten. Da wir das Volumen einer Mizelle zu $5 \cdot 10^{-20}$ cm³ erhalten haben, berechnet sich für ein Atom in der Mizelle der Raum zu: $5 \cdot 10^{-20}$ cm³ durch $6 \cdot 10^3$, was einem Atomabstand von etwa 2 Å entspricht. Diese Zahl steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die durch neuere Strukturbestimmungen an organischen Substanzen mit Hilfe der Röntgenstrahlen gefunden wurden[5]).

---

[1]) Bei der Untersuchung einer grossen Reihe verschiedener lufttrockener Gelatinesorten ergaben sich mit Hilfe der Schwebemethode in Bromoform-Toluolgemischen als Grenzen für die spez. Gewichte bei 20° etwa die Werte 1·328 bis 1·343 g/cm³.

[2]) Kolloidzeitschr. **30**, 47 (1922); R. H. Bogue, The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue, New York 1922, S. 113.

[3]) Vgl. hierzu O. Gerngross Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 88 (1925); Collegium Nr. 625, S. 420 ff. (1924), der auf Grund der Annahme eines Molekulargewichtes von 30000 für die Mizelle zu 33 Elementarmolekeln pro Mizelle kommt.

[4]) Kestner-Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper, Braunschweig 1925, S. 265; H. R. Procter, Journ. Chem. Soc. **105**, 513 (1919).

[5]) Vgl. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923, S. 291 ff.

Der Wassergehalt und die Molekulargrösse der gequollenen Gelatine.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf „lufttrockene" Gelatine, wie sie uns normalerweise ohne Vorbehandlung entgegentritt. Solche Produkte lassen sich durch Lagerung im Exsikkator trocknen, wobei sie einige Prozente Feuchtigkeit (10% bis 12%) verlieren. Diese Feuchtigkeitsabgabe ist reversibel, denn an freier Luft nimmt die so getrocknete Gelatine ihren ursprünglichen Wassergehalt bald wieder an. Erwärmt man sie aber auf 105° und trocknet bis zur Gewichtskonstanz, so beobachtet man eine Feuchtigkeitsabgabe, die nunmehr etwa 15 bis 18% beträgt. Die bisher gewonnenen Daten für das Molekulargewicht verändern sich somit höchstens um diesen Betrag, wenn man den in lufttrockener Gelatine noch vorhandenen Wassergehalt berücksichtigt.

Andererseits ist die Gelatine imstande, ganz erhebliche Flüssigkeitsmengen aufzunehmen, wenn man sie in Wasser quellen lässt. Hierbei wird sie in den Gelzustand versetzt. Um auch über die Molekulargewichte der Gelatinemizellen in diesem Zustande eine Aussage machen zu können, wollen wir uns über den Gelzustand folgende Vorstellung bilden: Wir nehmen an, dass jede beim Quellen aufgenommene Wassermolekel von der Gelatinemizelle gebunden wird unter entsprechender Vergrösserung ihres Molekulargewichtes. Solange sich also das System Gelatine—Wasser im Gelzustande befindet, soll kein freies Wasser zugegen sein. Freie Wassermolekeln sind lediglich in Gelatinesolen enthalten.

Tabelle 2.

Nr.	Prozentgehalt des Gels an wasserfreier Gelatine	Molekulargewicht der Gelatinemizelle	Mole Wasser pro Mol wasserfreier Gelatine	Anzahl der Wassermolekeln pro Atom
1	100	$3{\cdot}4 \cdot 10^4$	0	0
2	85	$4{\cdot}0 \cdot 10^4$	$3{\cdot}3 \cdot 10^2$	0·05
3	20	$1{\cdot}7 \cdot 10^5$	$7{\cdot}5 \cdot 10^3$	1·2
4	10	$3{\cdot}4 \cdot 10^5$	$1{\cdot}7 \cdot 10^4$	2·8
5	5	$6{\cdot}8 \cdot 10^5$	$3{\cdot}6 \cdot 10^4$	6
6	3	$1{\cdot}1 \cdot 10^6$	$6{\cdot}0 \cdot 10^4$	10
7	1	$3{\cdot}4 \cdot 10^6$	$1{\cdot}9 \cdot 10^5$	31

In der ersten Spalte der Tabelle 2, die im Sinne dieser Annahme aufgestellt wurde, ist der Prozentgehalt einiger Gele an wasserfreier Gelatine angegeben. In der zweiten Spalte ist das Molekulargewicht der Mizellen dieser Gele berechnet unter der genannten Voraussetzung, dass der gesamte Wassergehalt des Gels innerhalb der Mizellen ge-

bunden ist. Unseren früheren Überlegungen entsprechend beginnt die Tabelle mit dem Wert $3{\cdot}4 \cdot 10^4$ für „wasserfreie" Gelatine (100%ig), sodann folgt der Wert $4{\cdot}0 \cdot 10^4$ für „lufttrockene" Gelatine, die wir als 85%ig ansehen wollen. Diese beiden Werte beziehen sich noch nicht auf eigentliche Gele; als typisches Gel ist z. B. eine 20%ige Gallerte anzusehen, der das Molgewicht $1{\cdot}7 \cdot 10^5$ zugeordnet ist. Es berechnet sich nach unserer Annahme folgendermassen: Die 20%ige Gelatinelösung enthält 80% Wasser, d. h. auf 34000 g Gelatine kommen 136000 g Wasser, der Mizelle von diesem Wassergehalte entspricht folglich der Wert $M = 1{\cdot}7 \cdot 10^5$. Ebenso berechnen sich die folgenden Werte bis zu 1%igen Gelen ($M = 3{\cdot}4 \cdot 10^6$). Eine solche vollständig gequollene Mizelle besitzt, wie im Vergleich zu den bisher gemachten Grössenangaben erwähnt sei, einen Durchmesser von 200 Å.

Für Systeme mit noch geringerem Prozentgehalt an trockener Gelatine wächst das Molgewicht der wasserhaltigen Mizelle im Sinne unserer Anschauungen nicht mehr wesentlich, denn Sole unter etwa 1% Trockengehalt vermögen nicht mehr gelartig zu erstarren. Sie bleiben, selbst auf 0° C abgekühlt, flüssig.

Für solche Systeme ist daher anzunehmen, dass sich neben dem in den Mizellen gebundenen Wasser auch noch freies Lösungsmittel befindet; erst diese Systeme sind also — im Gegensatz zu den einphasig betrachteten Gelen — als zweiphasig anzusehen. Für die in Tabelle 2 genannten Systeme gilt dementsprechend das aufgeführte Molekulargewicht auch nur so lange, als Gelzustand vorliegt. Beim Übergang vom Gelzustand in den Solzustand, wie er beim Schmelzen der Gallerten eintritt, ist im Sinne unserer Vorstellungen anzunehmen, dass die für tiefere Temperaturen mit Wasser gesättigten Mizellen Lösungsmittel freigeben: Nunmehr entsteht ein Sol mit Mizellen entsprechend kleineren Molekulargewichtes neben freiem Wasser.

Wir wollen nun im Sinne dieser Überlegungen die Menge der quellenden Gelatine und die Menge des gebundenen Wassers in molekulare Beziehung zueinander setzen. In der dritten Spalte der Tabelle 2 haben wir für die verschiedenen Konzentrationen die Anzahl Mole Wasser berechnet, die pro Mol wasserfreier Gelatine von dem System festgehalten werden. Hieraus können wir unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in der wasserfreien Mizelle 6000 Atome enthalten sind, die Anzahl Wassermolekeln berechnen, die im Mittel von einem Atom festgehalten werden. Bei wasserfreier Gelatine ist diese Zahl natürlich gleich Null gesetzt, bei lufttrockener Gelatine halten 20 Atome erst eine Wassermolekel fest. Wie wir wissen, lässt sich dieser Feuchtigkeits-

gehalt bis zu einem gewissen Grade entfernen, während der letzte Wassergehalt erst durch Erwärmen und dann nahezu irreversibel verschwindet. Diese letzten Wassermengen sind, wie hier der Vollständigkeit halber erwähnt sei, etwa von der Grössenordnung, dass eine Gelatinemolekel 1 bis 3 Wassermolekeln festhält. Diese Wassermenge (50 bis 150 Wassermolekeln pro Gelatinemizelle) scheinen offenbar besonders fest und vielleicht sogar andersartig gebunden zu sein. — Mit wachsendem Wassergehalt nimmt die Anzahl der festgehaltenen Wassermolekeln rasch zu: Bei einem 20%igen Gel hält jedes Atom durchschnittlich eine, bei einem 1%igen Gel sogar 30 Wassermolekeln fest.

Die Temperaturbeständigkeit wasserhaltiger Gelatine verglichen mit derjenigen kristallwasserhaltiger, anorganischer Salze.

Während diese letzte Tatsache (dass bei wasserreichen Gelen im Mittel pro Atom die überraschende Anzahl von 30 Wassermolekeln enthalten ist) eine eindrucksvolle Zahlenangabe für das bekannte lyophile Verhalten organische Kolloide darstellen dürfte, steht der Wassergehalt der Gele höherer Konzentrationen mit entsprechenden Eigenschaften anorganischer Salze in gewissem Einklang: Im kristallwasserhaltigen Natriumkarbonat $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ sind 1·7 Wassermolekeln, beim Natriumsulfat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sind 1·6 Wassermolekeln pro Atom enthalten. Diese beiden Salze entsprechen also in ihrem Wassergehalt etwa 15%igen Gelatinegelen.

Einen besonders bemerkenswerten Ausdruck findet diese Analogie in dem thermischen Verhalten der Substanzen. Wie bekannt, vermag das Gitter des kristallwasserhaltigen Natriumkarbonats oberhalb 32° C der Wärmebewegung nicht mehr stand zu halten: „Die Soda schmilzt in ihrem Kristallwasser." Das gleiche gilt für das Natriumsulfat und in demselben Temperaturgebiet liegen auch die Verflüssigungspunkte der genannten wasserhaltigen Gelatinegele, die auch um 32° C schmelzen.

Um unsere Betrachtungen auf eine breitere Basis zu stellen, haben wir in Tabelle 3 im Anschluss an die Tabellen von Landolt-Börnstein-Scheel-Roth die Temperaturen zusammengestellt, bei denen eine Reihe von anorganischen Salzen ihren Kristallwassergehalt ändern; daneben sind die Quotienten aus der Anzahl gebundener Wassermolekeln dividiert durch die Anzahl der Atome des wasserfreien Salzes berechnet. Unter gebundenen Wassermolekeln sind diejenigen verstanden, die im kristallwasserhaltigen Salz unterhalb der Umwandlungstemperatur insgesamt vorhanden sind. Diese Zahlen haben wir dann in die Fig. 1 eingetragen. Es bedeutet also die Abszisse den soeben beschriebenen

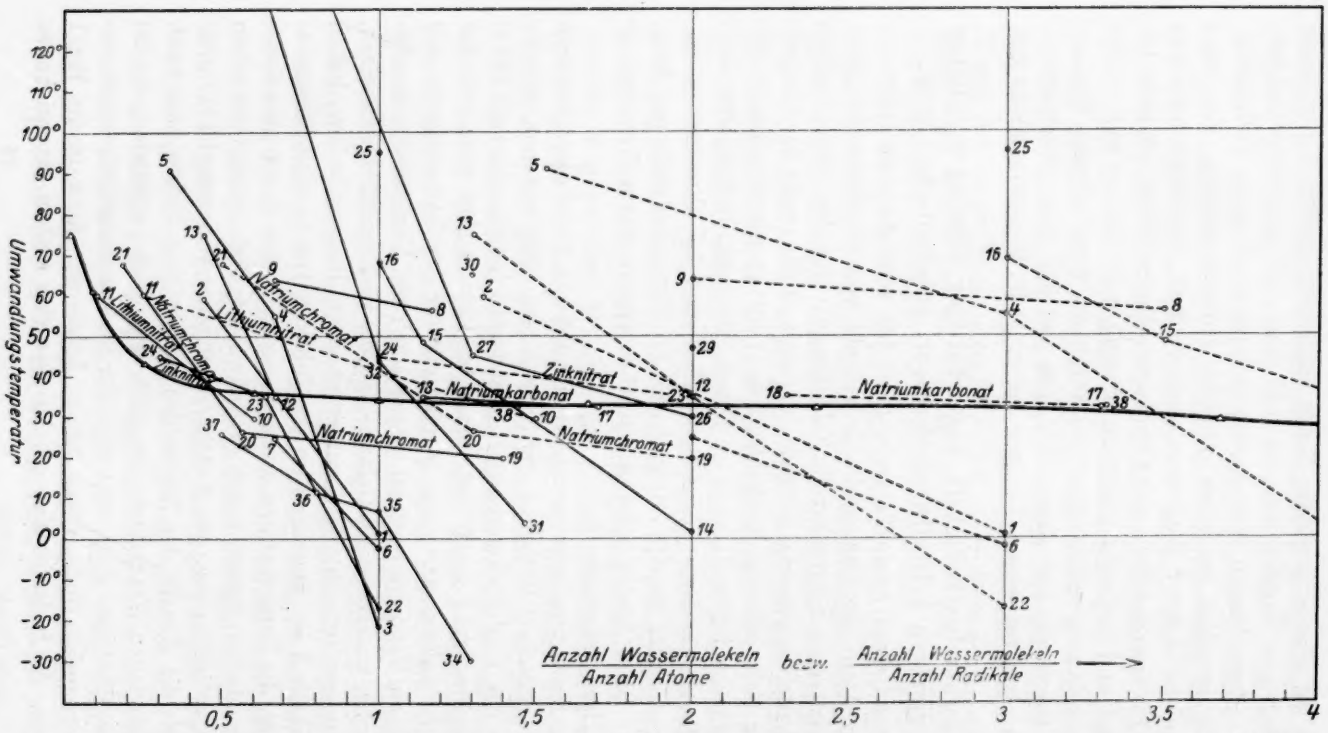


Fig. 1. Gegenüberstellung der Umwandlungstemperaturen einiger anorganischer Salze und eines Gelatinegels bei verschiedenen Konzentrationen mit dem Wassergehalt dieser Systeme. Die stark ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Gel-Sol-Umwandlung einer Gelatine (Abszisse: Anzahl der gebundenen H_2O-Molekeln pro Anzahl in der Gelatine vorhandener Atome). Die geknickten Linienzüge beziehen sich auf die in Tabelle 3 mit gleicher Bezeichnung zusammengestellten Salzpaare (Abszisse: Anzahl H_2O-Molekeln pro Atome [ausgezogen], bzw. Anzahl H_2O-Molekeln pro Radikale [gestrichelt]).

Tabelle 3.

Nr.	Umwandelnde Salzpaare beständig unterhalb $t°$	Umwandelnde Salzpaare beständig oberhalb $t°$	Umwandlungstemperatur $t°_u$	Anz. H_2O-Molekeln pro Anzahl Atome	Anz. H_2O-Molekeln pro Anzahl Radikale
1	$Cd(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	1	1	3
2	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4_4 H_2O$	59·5	0·44	1·33
3	$Co(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	— 22	1	4·5
4	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	55	0·66	3
5	$Co(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	$Co(NO_3)_2$	91	0·33	1·5
6	$Cu(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	— 2	1	3
7	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	24·5	0·66	2
8	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$	56	1·17	3·5
9	$FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$	$FeSO_4 \cdot 1\,H_2O$	64	0·67	2
10	$LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$	$LiNO_3 \cdot 0{\cdot}5\,H_2O$	29·6	0·6	1·5
11	$LiNO_3 \cdot 0{\cdot}5\,H_2O$	$LiNO_3$	61	0·1	0·25
12	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	35	0·66	2
13	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$	75	0·44	1·3
14	$MgSO_4 \cdot 12\,H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	1·8	2	6
15	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	48	1·14	3·5
16	$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	$MgSO_4 \cdot 1\,H_2O$	68	1	3
17	$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$	32	1·7	3·3
18	$Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 1\,H_2O$	35	1·14	2·3
19	$Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$	$Na_2CrO_4 \cdot 6\,H_2O$	19·6	1·4	2
20	$Na_2CrO_4 \cdot 6\,H_2O$	$Na_2CrO_4 \cdot 4\,H_2O$	26·6	0·56	1·3
21	$Na_2CrO_4 \cdot 4\,H_2O$	$Na_2CrO_4 \cdot 1\,H_2O$	68	0·18	0·5
22	$Zn(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	— 17	1	3
23	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	35	0·64	2
24	$Zn(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	$Zn(NO_3)_2$	45	0·3	1
25	$Al_2K_2(SO_4)_4 \cdot 24\,H_2O$	$Al_2K_2(SO_4)_4$	95	1	3
26	$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	$CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$	29·8	2	2
27	$CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$	$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	45·3	1·3	1·3
28	$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	$CaCl_2 \cdot 1\,H_2O$	175·5	0·67	0·67
29	$FeBr_2 \cdot 6\,H_2O$	$FeBr_2 \cdot 4\,H_2O$	47	2	2
30	$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$	$FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$	65	1·3	1·3
31	$LiBr \cdot 3\,H_2O$	$LiBr \cdot 2\,H_2O$	4	1·5	1·5
32	$LiBr \cdot 2\,H_2O$	$LiBr \cdot 1\,H_2O$	44	1	1
33	$LiBr \cdot 1\,H_2O$	$LiBr$	159	0·5	0·5
34	$ZnCl_2 \cdot 4\,H_2O$	$ZnCl_2 \cdot 3\,H_2O$	— 30	1·3	1·3
35	$ZnCl_2 \cdot 3\,H_2O$	$ZnCl_2 \cdot 2{\cdot}5\,H_2O$	6·5	1	1
36	$ZnCl_2 \cdot 2{\cdot}5\,H_2O$	$ZnCl_2 \cdot 1{\cdot}5\,H_2O$	11·5	0·8	0·8
37	$ZnCl_2 \cdot 1{\cdot}5\,H_2O$	$ZnCl_2 \cdot 1\,H_2O$	26	0·5	0·5
38	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	Na_2SO_4	32	1·44	3·3
39	$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$	$Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$	48	0·7	—
	Gelatine Gel mit 48 % Trockengehalt		42	0·34	—
	" " " 32 % "		37·5	0·67	—
	" " " 24 % "		35·5	1·0	—
	" " " 16 % "		33·75	1·6	—
	" " " 12 % "		32·75	2·3	—
	" " " 8 % "		32·25	3·6	—
	" " " 6 % "		31·0	5·0	—
	" " " 4 % "		30·5	7·7	—
	" " " 3 % "		29·5	10·0	—
	" " " 2 % "		29·0	15·0	—
	" " " 1·5 % "		27·0	20·0	—
	" " " 1·0 % "		26·0	31·0	—
	" " " 0·75 % "		flüssig	[43·0]	

Gelatine (Abszisse: Anzahl der gebundenen H_2O-Molekeln pro Anzahl in der Gelatine vorhandener Atome). Die geknickten Linienzüge beziehen sich auf die in Tabelle 3 mit gleicher Bezeichnung zusammengestellten Salzpaare (Abszisse: Anzahl H_2O-Molekeln pro Atome [ausgezogen], bzw. Anzahl H_2O-Molekeln pro Radikale [gestrichelt]).

Quotienten, die Ordinate die Umwandlungstemperatur des Salzes, bei der das Gitter unter Wasserabspaltung zerstört wird. In die Figur haben wir dann ferner für eine elektrodialysierte Gelatine den Schmelzpunkt in Abhängigkeit von dem Quotienten aus der Anzahl Wassermolekeln durch Anzahl der Atome eingesetzt. Wenn auch bei der Gelatine von einem Schmelzpunkt im strengen Sinne nicht gesprochen werden kann, da bei dieser Temperatur mehr ein Zerfliessen des Gels erfolgt, ist dieser Umwandlungspunkt immerhin genügend scharf definiert und stets reproduzierbar (vgl. Spalte 4 von Tabelle 3). Diese Werte sind mit einem Dreieck bezeichnet und miteinander durch einen stark ausgezogenen Linienzug verbunden. Die Werte für die anorganischen Salze sind durch Kreise gekennzeichnet und durch dünn ausgezogene Linien miteinander verbunden, wenn die Salze mehrere Umwandlungen erleiden.

Die Figur zeigt, dass die Schmelzpunkte der Gelatinegallerten sich durchaus in die Umwandlungspunkte einer Reihe von anorganischen Salzen einordnen lassen. Es fallen nicht alle Salze in dieses Gebiet, immerhin aber so viele, dass es sich wohl verlohnt, auf diese Analogie aufmerksam zu machen. Besonders eng an die Gelatinekurve lehnen sich z. B. an: die Linie für Natriumkarbonat (17—18), für Zinknitrat (23—24), für Lithiumnitrat (10—11), Natriumchromat (19—20—21), sowie der Umwandlungspunkt des Natriumsulfats (38). Bei den übrigen in der Figur verzeichneten Fällen ist die Übereinstimmung weniger gut, da die Neigungswinkel der Verbindungslinien gegen die Abszissenachse im Vergleich zu der Neigung der Gelatinekurve steiler sind. Im grossen und ganzen ist aber auffallend, dass die Gelatinegele trotz ihrer amorphen Struktur bezüglich ihrer Temperaturbeständigkeit den kristallisierten Substanzen nahe stehen unter der Voraussetzung, dass das verglichene Gel und das kristallwasserhaltige Salz pro Atom die gleiche Anzahl von Wassermolekeln enthalten. Die Analogie wird auch insofern eingehalten als eine ganze Reihe der aufgeführten Salze nicht das gesamte Wasser aus dem Gitter abspalten, sondern nur einen Teil desselben freigeben, ähnlich wie auch nach unserer Vorstellung die Gelatinemizellen beim Schmelzen nur einen Teil ihres Wassers abspalten. In solchen Fällen ist die Neigung der Salzkurven ebenso wie die der Gelatinekurven besonders flach.

Da wir vorläufig nicht wissen, von welchen Komponenten (Gruppen) der Gelatinemolekeln das in der Mizelle gebundene Wasser festgehalten wird, haben wir unsere Betrachtungen zunächst so angestellt, als ob alle vorhandenen Atome gleichmässig an der Wasserbindung beteiligt

wären. Um die Analogie mit den kristallwasserhaltigen Salzen durchführen zu können, verfuhren wir in der Tabelle 3 ebenso. Da wir jedoch im Falle der heteropolaren Verbindungen wissen, dass die sauerstoffhaltigen Anionen oft als Einheit zu betrachten sind, haben wir unsere Überlegungen auch noch unter dieser Voraussetzung durchgeführt. Wir berechneten in der sechsten Spalte der Tabelle 3 die Anzahl Wassermolekeln, die von den kristallwasserhaltigen Salzen pro Radikal gebunden sind und trugen die sich hieraus ergebenden Werte ebenfalls in die Figur ein. Diese Punkte sind im rechten Teil der Figur enthalten. Die Umwandlungstemperaturen von Salzen mit verschiedenem Wassergehalt sind jetzt zur Unterscheidung von den vorher genannten Linien durch gestrichelte Gerade verbunden. Man erkennt, dass sich durch diese abgeänderte Darstellungsweise an unseren bisherigen Betrachtungen nichts Wesentliches ändert.

Die Quellungswärme der Gelatine verglichen mit der Wärmetönung anorganischer Hydratationsvorgänge.

In einem anderen Lichte erscheint die Gegenüberstellung der Wasseraufnahme der Gelatine und der Hydratation kalzinierter anorganischer Salze, wenn man die energetische Seite dieser beiden Vorgänge vergleicht. Zu diesem Zweck ist Tabelle 4 angelegt.

In der ersten Spalte ist die wasserfreie Substanz, in der zweiten Spalte das Hydrat angegeben, in der dritten Spalte die Wärmetönung der Hydratation und in der vierten Spalte sind diejenigen Wärmemengen angegeben, die pro Mol Wasser im Mittel abgegeben werden. Vergleicht man der Grössenordnung nach die Energieabgabe bei den Hydratationen der Salze mit derjenigen der Gelatine, so erkennt man, dass in beiden Fällen die ersten Wassermengen überraschenderweise unter Abgabe der gleichen Energiemenge pro Mol Wasser aufgenommen werden. Ferner zeigt sich, dass die ersten Wassermengen unter grösserer Wärmeentwicklung gebunden werden als das später aufgenommene Wasser. Im Gegensatz zu der Kristallwasserbindung der anorganischen Salze findet jedoch die Wasseraufnahme bei der Gelatine in späteren Quellungsstadien unter wesentlich geringerer Energieabgabe statt. Der Grund für die verschiedenen Wärmemengen bei den zuerst aufgenommenen Wassermengen im Vergleich zu den später gebundenen dürfte darin zu suchen sein, dass die Wassermolekeln zu Beginn der Hydratation eine stärkere Kontraktion[1]) erleiden als gegen Ende der Hydratation.

[1]) Vgl. etwa die Ausführungen von K. Fajans über die Deformationserscheinungen an Ionen, Naturwiss. **11**, 165 (1923).

Tabelle 4.

Wasserfreie Substanz	Hydrat	Gesamtwärmetönung in kcal.[1])	Mittlere Wärmemengen pro Mol H_2O in kcal.
Kupfer (2) sulfat	$CuSO_4 \cdot 1\,H_2O$	6·48	6·48
„	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	18·55	3·71
Magnesiumsulfat	$MgSO_4 \cdot 1\,H_2O$	6·98	6·98
„	$MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$	15·95	3·99
„	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	24·08	3·44
Natriumkarbonat. . . .	$Na_2CO_3 \cdot 1\,H_2O$	3·38	3·98
„	$Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$	16·31	2·3
„	$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$	21·08	2·11
Natriumsulfat.	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	18·82	1·88
Natriumthiosulfat . . .	$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$	13·3	2·66
Strontiumchlorid	$SrCl_2 \cdot 1\,H_2O$	5·26	5·26
„ . . .	$SrCl_2 \cdot 2\,H_2O$	9·06	4·53
„ . . .	$SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$	18·64	3·11
Zinksulfat.	$ZnSO_4 \cdot 1\,H_2O$	8·48	8·48
„	$ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$	19·27	3·21
„	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	22·69	3·24
1 Mol wasserfreie Gelatine (=3·4 · 10^4 g) + (333 Mol (=6·10^3 g))	Wasser → lufttrockene Gelatine (85 % Trockengehalt)	1·1 · 10^3 [2])	3·15
1 Mol wasserfreie Gelatine (=3·4 · 10^4 g) + (1·9 · 10^3 Mol (=3·4 · 10^4 g))	Wasser → Gel mit 50 % Trockengehalt	1·5 · 10^3 [2])	0·8
1 Mol wasserfreie Gelatine (=3·4 · 10^4 g) + (7·6 · 10^3 Mol (=13·6 · 10^4 g))	Wasser → Gel mit 20 % Trockengehalt	2·7 · 10^3 [3])	0·36

Ein Hinweis auf das Bestehen einer solchen Deformation ist wohl in der Tatsache zu sehen, dass das Kristallwasser anorganischer Salze eine etwa 20 % grössere Dichte besitzt, als im freien Zustande. So hat z. B. das Kristallwasser im Natriumkarbonat die Dichte 1·18 g/cm³, in Natriumtetraborat 1·28 g/cm³, im Kupfersulfat 1·36 g/cm³ usw. Im Gegensatz hierzu zeigt das in der Gelatine durch Quellung gebundene Wasser im

[1]) Nach den Tabellen von Landolt-Börnstein-Scheel-Roth.

[2]) Nach H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. Leipzig 1922, S. 936 und Fig. 130.

[3]) Extrapoliert nach der von I. R. Katz (Koll. Beih. 9, 92 (1917) angegebenen Formel $Q = \frac{\alpha a}{\beta + a}$, in der Q die gesamte Quellungswärme bedeutet, a die pro Gramm wasserfreier Gelatine aufgenommene Wassermenge in g, α und β sind Konstanten, und zwar $\alpha = 87{\cdot}4$; $\beta = 0{\cdot}384$.

Gebiete reichlicher Wasseraufnahme die normale Dichte. In den Mizellen eines 20%igen Gelatinegels beträgt z. B. die Dichte des Wassers ungefähr 1 g/cm³, ein Verhalten das wir mit dem in Tabelle 4 an letzter Stelle aufgeführten geringen Energiewerten für die Wärmeentwicklung pro Mol gebundenen Wassers in Verbindung bringen. Andererseits wird auch bei der Gelatine das zuerst aufgenommene Wasser unter Vergrösserung seiner Dichte gebunden: In einem etwa 85%igen Gel (lufttrockene Gelatine!) kann die Dichte des gebundenen Wassers bis etwa 1·3 g/cm³ betragen. Bei einer willkürlich herausgegriffenen Gelatinesorte fanden wir z. B. bei 20° C die Dichte zu 1·340 g/cm³ [1]), beim Trocknen bei 110° C verlor diese Gelatine 17·07% H_2O, die Dichte betrug dann 1·351 g/cm³, die Dichte des gebundenen Wassers war somit in der Tat 1·29 g/cm³. Diesem Verhalten entspricht durchaus die von I. R. Katz beobachtete grössere Quellungswärme des anfänglich festgehaltenen Wassers. Dieser Umstand erklärt, warum, wie wir anfangs erwähnten, dieser Wassergehalt aus der Gelatine nur schwer zu entfernen ist; er ist in der Tat auf „andere" Weise gebunden.

Aus diesen energetischen Betrachtungen folgt, dass die Hydratation der Gelatine mit der Bindung von Kristallwasser bei anorganischen Salzen teils vergleichbar ist, teils nicht.

Die Aufnahme des ersten Feuchtigkeitsgehaltes bei der Gelatine ist mit der Hydratation der Salze energetisch kommensurabel und zwar ist die Wärmeentwicklung beider Vorgänge so lange von der gleichen Grössenordnung bis wasserfreie Gelatine etwa den fünften Teil ihres Gewichtes an Wasser aufgenommen hat (dann besitzt sie also in der bisher gewählten Ausdrucksweise 80% Trockengehalt). Ein solches Gel lässt sich, wie wiederholt betont, noch nicht zu der früher besprochenen Analogie der Schmelzpunkte heranziehen, denn der eigentliche Gelzustand bezieht sich erst auf Systeme mit etwa 50% und weniger Trockengehalt. Andererseits nimmt wasserfreies Natriumkarbonat sein Kristallwasser unter wesentlich grösserer Wärmeentwicklung pro Mol auf als wasserfreie Gelatine, wenn sie ein Gel mit dem gleichen Wassergehalt wie $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ bildet (etwa 15% Trockengehalt). Während also das Natriumkarbonat sein gesamtes Kristallwasser unter starker Wärmeentwicklung bindet, nimmt die Gelatine die aliquote Wassermenge nur zu Anfang mit einer ähnlich grossen Wärmeentwicklung auf, das übrige Wasser wird dagegen unter geringerer Energieabgabe gebunden. Die energetischen Verhältnisse liegen also ähnlich

[1]) Vgl. die Fussnote 1 auf S. 366.

wie beim Adsorptionsvorgang, der auch in anderer Beziehung mit der ersten Wasseraufnahme der Gelatine gemeinsame Züge hat[1]).

Die eigentliche Quellung der Gelatine dürfte demgemäss einem anderen Hydratationsvorgange noch näher stehen als der Wasserbindung kalzinierter Salze, nämlich der Ionenhydratation. Wie die Literaturangaben zeigen[2]), verläuft die Verdünnung anorganischer Salzlösungen in der Regel unter relativ schwacher Wärmetönung, nur in manchen Fällen, z. B. beim Lösen starker Säuren oder Alkalien, ist die Wärmeentwicklung beträchtlich und erreicht diejenige der Salzhydratationen. Dementsprechend wird auch bekanntlich bei stark exothermen Hydratationsvorgängen eine merkliche Elektrostriktion, d. h. Dichtevergrösserung des zugefügten Lösungsmittels, beobachtet, während dies bei energetisch indifferenten Verdünnungen ebenso wie bei der eigentlichen Quellung der Gelatine ausbleibt.

All diese Erörterungen scheinen mit unseren Vorstellungen über den Zustand der Gelatinegele in befriedigendem Einklang zu stehen. Danach müssen wir annehmen, dass das Wasser eines Gels in der Mizelle gebunden ist, und dass das Gelatinegel kein freies Wasser enthält. Erst wenn die Mizelle vollständig mit Wasser gesättigt ist, oder aber, wenn die Temperaturbewegung der Teilchen innerhalb der Mizelle die Wasserbindung unmöglich macht, hört der Gelzustand auf und man bekommt freies Lösungsmittel neben wasserhaltigen Mizellen. Das gegenseitige Aneinanderhaften der gequollenen Mizellen im Gelzustande erklärt sich aus der Tatsache, dass die Mizellen in diesem Zustande noch nicht gesättigt sind und sich infolge ihres Bestrebens, noch weitere Wassermengen aus der Nachbarschaft aufzunehmen, gegenseitig binden. — Der Sättigungszustand der Mizellen kann auf zwei Arten erreicht werden. Einmal dadurch, dass man durch Zugabe neuer Wassermengen für vollständige Quellung sorgt; dann kommt man in das bereits früher erwähnte Konzentrationsgebiet, in dem trotz noch so starken Abkühlens keine Gelbindung mehr eintritt. In diesem Falle bleibt die Lösung stets ein Sol. — Der Sättigungszustand der Mizellen in einem bereits bestehenden Gel kann aber auch, zweitens, dadurch erreicht werden, dass man das Gel erwärmt. Dann gelangt man zu einer Temperatur, bei der die Mizellen bereits Wasser abzuspalten beginnen und bei der sich aus dem nämlichen Grund aus der Gallerte ein Sol bildet. Im Sinne dieser Betrachtung ist es möglich, für Gelatinelösungen beliebiger Konzentration und Temperatur die Molekular-

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 920 ff.

[2]) Vgl. z. B. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-Chemische Tabellen.

gewichte der in dem Sol enthaltenen gequollenen Mizellen anzugeben. Das Molekulargewicht ist nämlich gleich dem Molekulargewicht desjenigen Gels, das bei der gleichen Temperatur schmilzt. Aus dieser Überlegung leitet sich die Tabelle 5 ab, in der für eine Reihe von Konzentrationen und Temperaturen die Molekulargewichte der gequollenen Mizellen im Sol- und Gelzustand eingetragen sind.

Tabelle 5. Molgewicht (in Tausenden) einiger Gelatinesole (normal gesetzt) und Gelatinegele (kursiv gesetzt) bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Prozentgehalt an Trockensubstanz. Beim Übergange Gel—Sol ist das Molgewicht durch fetten Druck gekennzeichnet.

Temperatur in Grad	48%	24%	12%	6%	2%	1%
42	**71**	71	71	71	71	71
35·5	*71*	**140**	140	140	140	140
33	*71*	*140*	**280**	280	280	280
31	*71*	*140*	*280*	**570**	570	570
29	*71*	*140*	*280*	*570*	**1700**	1700
26	*71*	*140*	*280*	*570*	*1700*	**3400**

In dieser Tabelle, die mehr zu dem Zwecke aufgestellt ist, unsere Überlegungen zu illustrieren und die daher, wie wir noch weiter unten ausführen werden, keinen Anspruch auf eine endgültige Beantwortung der angeschnittenen Frage macht, erkennt man in der Tat, dass ein Gelatinegel beim Übergang vom Gel- in den Solzustand Wasser abspaltet; diese Dehydratation schreitet mit steigender Erwärmung weiter fort.

In diesem Zusammenhange wollen wir schliesslich noch kurz die Frage berühren, in welcher Weise das Wasser in der Gelatine enthalten ist. Aus dem energetischen Verhalten der Hydratation scheint uns zu folgen, dass die ersten Wassermengen sehr fest gebunden werden und sich wahrscheinlich in unmittelbarer Nachbarschaft der Atome und Atomgruppen befinden, von denen die Gelatine aufgebaut wird. Dabei wäre daran zu denken, dass die Atome nicht wie es in unserer bisher angestellten statistischen Betrachtungsweise geschah, gleichmässig an der Wasserbindung beteiligt sind, sondern dass sich diese vorzugsweise an den *N*-haltigen Gruppen vollzieht, wie ja auch der Stammsubstanz der Aminokörper, dem Ammoniak, eine starke Hydratationsneigung eigen ist. Auch die folgenden Wassermengen dürften in der Weise in der Gelatine enthalten sein, dass eine Art Durchdringung der Mizelle mit Wassermolekeln stattfindet, obgleich

die freiwerdende Quellungswärme geringer wird. Für diese Verteilung spricht vielleicht die besprochene Ähnlichkeit mit anorganischen Salzen hinsichtlich der Temperaturbeständigkeit, die ebenfalls mit Kristallwasser durchsetzt sind. Sodann dürfte weiteres Wasser in Form von Hüllen angelagert werden, worauf die energetische Verwandtschaft des Vorganges mit der Hydratation von Ionen hinweist. Zum Schlusse tritt das Wasser in der lockersten Bindung ein, in dem gewisse, durch die Struktur der Mizelle gegebene Vakuolen und Kanäle von kolloider Dimension mit Wasser erfüllt werden. — Es versteht sich von selbst, dass diese nicht allzu sehr voneinander verschiedenen Anlagerungsmöglichkeiten, und dies trifft besonders für die letzten Arten zu, ohne scharfe Trennung ineinander übergehen.

Stellungnahme zu den Untersuchungen anderer Autoren.

Während wir beim Ausgangspunkt unserer Überlegungen den Gelzustand der Gelatine vorwiegend schematisch betrachteten, wurden wir durch die Berücksichtigung der thermischen Eigenschaften der Gelatine zuletzt zu einer Anschauung geführt, die erheblich weniger formal ist und bereits die Frage nach der Struktur des Gelatinegels stark berührt. Über diesen Gegenstand sind bekanntlich bereits von anderer Seite Untersuchungen angestellt worden, zu denen wir im folgenden als Abschluss unserer Überlegungen Stellung nehmen wollen.

Im Zsigmondyschen Institut hat W. Bachmann[1]) Gelatinegele verschiedener Konzentrationen ultramikroskopisch beobachtet und gefunden, dass sich bei Systemen mit einem Trockengehalt von 2 % und mehr so gut wie keine Struktur erkennen lässt. Sinkt dagegen der Trockengehalt unter die angegebene Grenze, so kann man im Dunkelfeld traubenartig gebaute Haufen von annähernd kugelförmigen Teilchen erkennen, die voneinander durch das optisch fast leere Dispersionsmittel getrennt sind. Dieser Befund ist mit unseren Überlegungen durchaus im Einklang, denn auch wir nehmen an, dass bei Gelen von mehr als 1 % Trockengehalt die einzelnen Mizellen fest aneinander haften und ein Kontinuum bilden, das sich bei Zufügung von mehr Lösungsmittel in diskrete Mizellen aufteilt. Die Grösse dieser Teilchen hatten wir zu 200 Å berechnet, eine Dimension, die unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der Komponenten im Dunkelfeld eben erkennbar sein kann[2]). Die von der Gelatine zuletzt

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, Lehrbuch, 3. Aufl., S. 107.

[2]) Vgl. hierzu W. Bachmann in Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil 2; daselbst zahlreiche Literaturangaben.

aufgenommenen Mengen Lösungsmittel befinden sich nach unserer Annahme in Kanälen (Interstizien), aus denen, wie W. Bachmann zeigen konnte, durch geeignete Operationen das Wasser verdrängt und durch andere Flüssigkeiten (Alkohol, Benzol u. dgl.) ersetzt werden kann. In diesen Konzentrationen gelingt es übrigens auch — wovon in der Technik gelegentlich Gebrauch gemacht wird — aus den Gelen einen Teil des Wassers (durch langdauernde Anwendung allseitigen Druckes) abzuspalten. Das Abpressen und der Austausch des Wassers gelingt nicht mehr, wenn die Gele mehr als etwa 10% Trockengehalt besitzen.

Unsere Vorstellungen stehen auch mit dem von H. Freundlich und W. Seifriz[1]) beobachteten Elastizitätseffekt von Gelatinesolen in Einklang. Die genannten Autoren beobachteten, dass ein etwa 0·5%iges Gelatinesol, das, wie mehrfach betont, nicht mehr zu einem Gel erstarren kann, bemerkenswerterweise Formelastizität besitzt. Nach der von uns entwickelten Meinung ist dieser Effekt mit der Tatsache, dass ein derartiges Sol normalerweise schon zu den Flüssigkeiten gehört und nur Volumenelastizität besitzen dürfte, nicht im Widerspruch. Denn aus Tabelle 2 und S. 368 geht hervor, dass in einem Gelatinesol von 0·5% Gehalt an trockener Gelatine die Mizellen ein Molekulargewicht von $M = 3{\cdot}4 \cdot 10^6$ besitzen. Das Sol ist somit in bezug auf diese Teilchen als rund 50%ig anzusehen, und nur die Hälfte des Wassergehaltes ist in freiem Zustande vorhanden, während das übrige Wasser gebunden ist. Ein solches Sol gleicht also etwa einem dicht gepackten Haufen kugelförmiger Teilchen, deren Zwischenraum mit Lösungsmittelmolekeln angefüllt ist. Es ist klar, dass in einem solchen System die dispergierten Teilchen noch nicht als völlig frei beweglich zu bezeichnen sind, wenn auch die Gegenwart des freien Lösungsmittels es bereits gestattet, das Sol durch Giessen von einem Gefäss in ein anderes überzuführen. Bei diesem Vorgange gleiten die Mizellteilchen aneinander vorüber, während im Hinblick auf die Untersuchungsmethode von H. Freundlich und W. Seifriz dieses Gleiten innerhalb kleiner Dimensionen noch nicht stattzufinden braucht. Es kann vielmehr, wie diese Forscher es beobachteten, eine vorübergehende Verlagerung von Fremdkörpern innerhalb des Sols stattfinden, die beim Aufhören der verlagernden Kraft den Anfangszustand wieder herstellt. Nur wenn die Verlagerung besonders grosse Werte erfährt, ist sie irreversibel.

Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass Gelatinesole von den Kon-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 233 (1922).

zentrationen wie sie H. Freundlich und W. Seifriz untersuchten, noch nicht völlig homogen sind, sondern oft klumpige Teilchen enthalten, die etwa den von W. Bachmann beobachteten traubenförmigen Mizellhaufen entsprechen.

Andererseits verneint unsere Auffassung über den Gelzustand durchaus nicht, dass sich aus den Mizellen beim Übergang aus dem Sol- in den Gelzustand Sekundärteilchen ausbilden, denn bei der genannten Anhäufung von Mizellen können sich sehr wohl Vorzugsrichtungen ausbilden, die dann zu dem Auftreten von Ketten, Fäden u. dgl. führen. Ein derartiger Richtungseffekt liess sich z. B. mit Hilfe der Röntgenstrahlenanalyse an gedehnten Gelatinegelen auffinden[1]). Er geht auch aus dem mechanischen Verhalten gedehnter und nachträglich mechanisch bearbeiteter Gelatinen hervor, die sich in der Dehnungsrichtung ähnlich aufspalten lassen, wie dies L. Hock[2]) an gedehntem und nachträglich abgekühltem Kautschuk gezeigt hat.

Neuerdings hat H. Fischer[3]) in einer vorläufigen Mitteilung Überlegungen veröffentlicht, die sich mit unseren Anschauungen in gewissen Punkten berühren, indem sie ebenfalls das von der Gelatine aufgenommene Wasser als gebunden, das Gelatinegel also einphasig auffassen. Fischers Anschauung deckt sich jedoch nur bis zu einem gewissen Grade mit unseren Vorstellungen, denn wir konnten zeigen, dass die Wasseraufnahme energetisch und höchst wahrscheinlich auch konstitutionell in den verschiedenen Phasen der Quellung in ganz verschiedener Art erfolgt. Für unsere Annahme spricht vor allem das Verhalten von Gelatinegelen verschiedenen Wassergehaltes bei der Diffusion von Farbstoffen. Die Diffusion ist beträchtlich, so lange das Gel einen hohen Wassergehalt besitzt, so lange also der diffundierende Stoff in den Kanälen (Interstitien), vielleicht auch in den Wasserhüllen der Mizellen, wandern kann. Bei Gelatinegelen mit geringem Wassergehalt ist dagegen wie bekannt die Diffusion erheblich langsamer.

Es sei noch erwähnt, dass bei der Berücksichtigung von Sekundärteilchen, d. h. bei der Annahme eines an die Koagulation erinnernden Vorganges die von uns in den Tabellen 2 und 5 angegebenen Molekulargewichte als untere Grenzen zu betrachten sind, da bei Verminderung der Teilchenzahl, wie sie bei der Bildung von Sekundär-

---

[1]) I. R. Katz, Kolloidzeitschr. **36**, 300 (1925); **37**, 19 (1925); Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 439, 545 (1925).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 404 (1925).

[3]) Naturwiss. **14**, 391 (1926); vgl. auch K. Schultze, Naturwiss. **14**, 807 (1926); Kolloidzeitschr. **35**, 76 (1924); **36**, 65 (1925); **37**, 10 (1925); **38**, 232 (1926).

teilchen stattfindet, sich das Molekulargewicht der nunmehr osmotisch wirksamen Teilchen auf ein Vielfaches der ursprünglich angenommenen Grösse erhöhen muss. Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass wir bei unseren Betrachtungen den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration ausgeschaltet haben. Dies geschah, weil unsere Erörterungen vom Molekulargewicht elektro-dialysierter Gelatinen ausgehen. Durch die Arbeiten von J. Loeb u. a. ist bekannt, dass bei einer anderen Wasserstoffionenkonzentration als bei der in diesem Falle herrschenden ($p_H = 4{\cdot}7$) die Gelatine einer chemischen Umsetzung unter gleichzeitiger Veränderung der Teilchenzahl unterworfen ist[1]).

Zusammenfassung.

1. Es wird der osmotische Druck verschiedener Gelatinesorten zum Zwecke der Bestimmung des Molekulargewichtes gemessen. Für elektro-dialytisch gereinigte Gelatine ergibt sich im Mittel $M = 40000$. Handelsgelatinen zeigen meist ein kleineres Molekulargewicht.

2. Es wird eine Anschauung über den Gel- und Solzustand, insbesondere über die Rolle des Wassers in beiden Fällen entwickelt. Beim Gel wird das gesamte Wasser als gebunden betrachtet, das Sol enthält ausserdem freies Wasser.

3. Mit Hilfe dieser Annahme lässt sich aus dem unter 1. genannten Wert für M das Molekulargewicht der Gelatine im Gel- und Solzustand errechnen. Es steigt mit wachsendem Wassergehalt bis zu $M = 3{\cdot}4 \cdot 10^6$.

4. Unter Berücksichtigung der an trockener und gequollener Gelatine gemessenen Dichten ergeben sich folgende Dimensionen: Der Atomabstand in der trockenen Gelatine beträgt etwa 2 Å, der Durchmesser der Gelatinemolekel (kleinstes chemisch wirksames Teilchen) beträgt 5 Å, der Durchmesser der wasserfreien Gelatinemizelle (osmotisch wirksames Teilchen) beträgt 37 Å, der Durchmesser der vollständig mit Wasser gesättigten Gelatinemizelle 200 Å.

5. Beim Vergleich der Temperaturbeständigkeit (Schmelzpunkt) der Gelatinegele mit derjenigen kristallwasserhaltiger anorganischer Salze zeigt sich eine bemerkenswerte Analogie, wenn man Substanzen gegenüberstellt, die pro Atom die gleiche Anzahl von Wassermolekeln enthalten (Fig. 1). Beispiel: Ein Gelatinegel, das 1·5 Molekel Wasser pro Atom enthält, schmilzt in seinem Quellwasser bei etwa 32° C, das Salz

[1]) Zu einer Veränderung der Teilchenzahl führt vielleicht auch das sogenannte Totfiltrieren der Gelatine. Darunter versteht man die Erscheinung, dass Gelatinesole nach mehrfachem Filtrieren oder starkem Rühren, oder kräftigen Reiben mit Glas- oder Quarzpulver die Eigenschaft verlieren, zu einem Gel zu erstarren.

$Na_2CO_3 . 10 H_2O$ (1·7 Molekel pro Atom) schmilzt in seinem Kristallwasser bei 32° C.

6. Beim Vergleich der Hydratationswärme der Gelatine mit derjenigen wasserfreier anorganischer Salze zeigt sich ebenfalls eine Analogie. Die ersten Wassermengen werden unter grösserer Wärmetönung aufgenommen als spätere; dabei ergibt sich die pro Mol aufgenommenen Wassers frei werdende Wärme für das zuerst aufgenommene Wasser bei beiden Fällen in gleicher Grössenordnung. Im Gegensatz hierzu ist die im späteren Stadium der Quellung entstehende Energie erheblich kleiner als die Hydratationswärme zu Beginn des Vorgangs und erreicht ihrerseits Werte, wie sie bei der Hydratation von Ionen beobachtet werden.

7. Aus dieser Gegenüberstellung wird für die Struktur der Gelatinegele gefolgert: Das bei der Quellung zuerst aufgenommene Wasser erleidet (wie bei der Hydratation anorganischer Salze) eine experimentell nachweisbare Deformation (Kontraktion) und durchdringt das Innere der Mizelle. Weitere Wassermengen werden in Gestalt von Hüllen (ähnlich der Ionen-Hydratation) angelagert. Die letzten Wassermengen sind in den Kapillaren und Vakuolen (Interstizien) des Gelatinegels enthalten.

8. Ein Vergleich der genannten Befunde mit den Untersuchungen anderer Autoren lehrt, dass unsere Auffassungen mit den früher beobachteten experimentellen Tatsachen durchaus in Einklang stehen.

Berlin-Treptow, Photochem. Laborat. d. I. G. Farbenindustrie-A.-G. (Agfa).
Juli 1926.

Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen.

Von

Franz Simon.

(Eingegangen am 13. 8. 26.)

a) Die spezifischen Wärmen von Natrium, Kalium, Molybdän und Platin.

Von

Walter Zeidler.

(Mit 5 Figuren im Text.)

b) Bemerkung über die Abweichung der chemischen Konstanten einatomiger Gase vom theoretischen Wert.

Von

Franz Simon.

In der vorliegenden Arbeit wurden die spezifischen Wärmen einer Reihe Substanzen von der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bis zu Zimmertemperatur mit dem Vakuumkalorimeter gemessen. Über die Entwicklung der ursprünglichen Nernstschen Apparatur[1]) sei auf die Arbeiten von Simon[2]) und Lange[3]) verwiesen.

Die Apparatur gleicht im ganzen der in der angeführten Arbeit von Lange beschriebenen. Bei dem neuen Aufbau wurde vor allem eine weitere Erhöhung der Genauigkeit der Temperaturbestimmung angestrebt. Um die Temperaturgänge, die durch die Wärmezuleitung durch die Zuführungsdrähte bei tiefen Temperaturen auftraten, möglichst herabzumindern, wurde der Querschnitt der Drähte auf ein Zehntel seines ursprünglichen Wertes verringert. Ausserdem wurden sie in einer Länge von 10 cm mit blankem Kupferdraht umwickelt, der an der mit dem Aussenbad in Berührung befindlichen äusseren Umhüllung der Apparatur angelötet war und so den von oben kommen-

[1]) Siehe W. Nernst, Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1924, S. 24.

[2]) Ann. d. Physik (4), **68**, 241 (1922).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110** (Nernst Jubelband), 343 (1924).

den Wärmestrom an das Kältebad abführen sollte. Durch die Verringerung des Querschnitts der Drähte wurde aber der Zuleitungswiderstand, der bei der Auswertung der Messungen als Korrektion anzusetzen ist, erhöht. Er konnte mit der Wheatstoneschen Brücke sehr genau ermittelt werden; ausserdem schien seine Vergrösserung noch unbedenklicher, da es gelang, die Ohmzahl des Widerstandsthermometers zu erhöhen. Dies kam auch den Messungen bei den tiefsten Temperaturen sehr zugute, weil dort der Widerstand an und für sich klein war und seine Vergrösserung die Genauigkeit der Temperatur- und Gangbestimmung erhöhen musste.

Das Bleithermometer bestand aus einem Bleidraht von etwa 0·03 mm Stärke, der auf einen mit einer Lackschicht isolierten Kupferzylinder aufgewickelt wurde. Infolge der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Drahtes gegen mechanische Beanspruchung und infolge der Art der Wicklung konnte bei dieser Herstellungsweise die Ohmzahl nicht über eine gewisse Grenze gesteigert werden. Neuerdings wird der Bleidraht zunächst mittels einer von Lange gebauten Spulmaschine mit Seide umsponnen. Der umsponnene Draht ist gegen mechanische Beanspruchung recht unempfindlich und kann mühelos in einer dichten Lage auf den Kupferkörper gewickelt werden. Wird das Ganze noch zum Schutz mit Seide umgeben und mit Bakelit getränkt, so ist das Bleiwiderstandsthermometer beim weiteren Gebrauch recht haltbar und handlich. Auf diese Weise wurde es nun möglich, die Ohmzahl zu steigern. Während früher ein Bleiwiderstand von 550 Ohm (bei 0° C) verwendet wurde, war bei den folgenden Messungen ein solcher von 850 Ohm in Gebrauch. Nach seiner Fertigstellung wurde das Widerstandsthermometer einen Tag lang bei 150° C gealtert. Dabei stieg sein Widerstand um etwa 4%, blieb aber, wie häufige Widerstandsbestimmungen beim Eispunkt zeigten, während aller folgenden Messungen vollkommen konstant.

Ergebnisse der Messungen.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

T_m = die mittlere Temperatur in absoluter Zählung bei einer Heizung,
W = die Gesamtkapazität von Kalorimeter und Inhalt,
WI = die Wärmekapazität des Inhalts,
C_p = die Atomwärme,
$\overline{C_p}$ = die mittlere Atomwärme zusammengesetzter Substanzen, d. h. Molwärme/Atomzahl im Molekül,
Θ = den Parameter der Debyeschen Funktion.

Leeres Kalorimeter. 22·1 g.

T_m	K	T_m	K	T_m	K
16·1	0·074	52·3	0·629	99·3	1·30$_7$
19·8	0·103	56·1	0·700	106·7	1·38
22·5	0·134	59·9	0·763	199·0	2·03
25·9	0·182	68·0	0·900	203·6	2·05$_7$
29·7	0·231	74·5	0·997	207·1	2·08
33·3	0·287	80·9	1·084	215·1	2·13
36·7	0·347	87·7	1·169	222·3	2·15$_7$
40·5	0·414	94·0	1·248	278·2	2·44

Natrium.

Das Metall wurde „in runden Stangen“ von Kahlbaum bezogen. Es wurde unter Luftabschluss geschmolzen, von einer dünnen Oxydschicht befreit und dann zu einem Block von 31 g gegossen. Dieser wurde sofort in ein Gefäss aus 0·05 mm Kupferblech gefüllt, das sogleich zugelötet, dann gewogen und ins Kalorimeter eingelötet wurde. Als Verunreinigungen des Präparates kommen, wie die Firma mitteilte, nur Spuren von Kalium und in nicht nachweisbarer Menge Blei in Frage, doch insgesamt kaum mehr als 0·1 %.

Natrium 31·07 g = 1·351 Grammatom.

T_m	W	WI	C_p	T_m	W	WI	C_p
16·95	0·859	0·806	0·592	34·56	3·594	3·339	2·47
20·04	1·241	1·160	0·856	41·4	4·566	4·176	3·09
23·25	1·740	1·635	1·208	49·5	5·667	5·122	3·79
26·17	2·239	2·101	1·55	58·1	6·481	5·782	4·27
29·40	2·782	2·608	1·93	117·6	9·074	7·632	5·64

Kalium.

Kalium wurde ebenfalls von Kahlbaum bezogen und auf gleiche Weise wie Natrium als Block von 17 g in das Kalorimeter gefüllt. Als Verunreinigungen kommen Natrium und Blei, kaum mehr als 0·1 % in Frage.

Platin.

Zu den Messungen von Platin wurde Platindraht von der Firma Heraeus aus den Vorräten des Instituts verwendet. Als Verunreinigungen der Präparate — es handelte sich um zwei Rollen 0·4 und 0·6 mm starken Platindraht — gibt die Firma 0·1 bis 0·5 % an, während sie über die Art der Beimengungen keine genauen Angaben

Kalium 17·03 g = 0·435 Grammatom.

T_m	W	WI	C_p	T_m	W	WI	C_p
14·71	0·606	0·537	1·23	71·8	3·490	2·389	5·50
17·30	0·872	0·778	1·79	92·5	3·980	2·547	5·84
19·00	0·992	0·885	2·04	98·3	4·054	2·552	5·86
22·83	1·319	1·169	2·69	140·4	4·617	2·687	6·17
24·21	1·432	1·263	2·90	201·1	5·191	2·824	$6·48_5$
31·05	1·911	1·634	3·75	207·8	5·235	2·831	6·50
36·00	2·200	1·816	4·18	214·5	5·280	2·836	6·50
41·2	2·465	1·979	4·55	220·0	5·398	2·922	6·70
47·2	2·732	2·133	4·90	225·5	5·376	2·872	6·59
54·0	3·019	2·261	5·20	232·1	5·433	2·894	$6·64_5$
64·1	3·301	2·339	5·38	276·5	5·800	3·005	6·90

machen konnte. Diese Fehlerquelle, die ausserdem bei einem Durchschnittswert von 0·3 % die Messungen nur unerheblich entstellen konnte, war nicht zu vermeiden, weil es aus pekuniären Gründen unmöglich war, chemisch reines Platin — es handelte sich um 200 g — zu beschaffen. Da Schlett[1]) eine Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Bearbeitungszustand festgestellt hat, wurden zwei Messreihen ausgeführt. Bei der ersten wurde das Platin so, wie es vorhanden war, eingefüllt. Vor der zweiten wurde der Draht durch elektrische Wärmezufuhr kurze Zeit bis zur Gelbglut erhitzt. Doch zeigt der Verlauf der Kurve (Fig. 4), dass die Werte für die Atomwärme bei beiden Messreihen innerhalb der Messfehler die gleichen sind.

Platin 197·08 g = 1·009 Grammatom.

T_m	W	WI	C_p	T_m	W	WI	C_p
			1. Messreihe.				
76·46	5·042	4·012	$3·97_4$	98·85	6·005	4·700	4·66
81·40	5·254	4·157	4·12	201·5	8·050	5·983	5·93
91·70	5·823	4·565	4·52	206·1	8·095	6·006	5·95
			2. Messreihe.				
17·50	0·3292	0·2410	0·239	57·6	3·757	3·035	3·01
19·46	0·4289	0·3245	0·322	96·1	5·914	4·633	4·59
21·78	0·5786	0·4500	0·446	101·9	6·096	4·749	4·70
24·34	0·7700	0·6100	0·604	108·0	6·337	4·933	4·89
26·75	0·9664	0·7753	0·768	114·3	6·516	5·051	5·00
30·26	1·273	1·034	$1·02_4$	121·0	6·664	5·139	5·09
35·42	1·767	1·434	1·42	198·2	8·050	6·001	5·94
42·4	2·447	1·993	$1·97_4$	203·1	8·083	6·009	5·95
50·5	3·175	2·582	2·56	208·3	8·145	6·043	5·99

[1]) Ann. d. Physik (4), **26**, 201 (1908).

Molybdän.

Das Molybdän[1]) war vollkommen frei von anderen metallischen Beimengungen, doch enthielt es Wasserstoff. Deshalb wurde es, um es von allen okkludierten Gasen zu befreien, zunächst längere Zeit im Hochvakuum ausgeglüht, bis keinerlei Gase mehr abgegeben wurden. Gewöhnlich wurde das Kalorimeter mit Wasserstoff gefüllt, bevor es zugelötet wurde, um den Wärmeausgleich im Inneren, besonders bei tiefen Temperaturen, zu fördern. Beim Molybdän bestand aber die Gefahr, dass bei der Füllung des Kalorimeters mit Wasserstoff wieder grössere Mengen Gas vom feinpulvrigen Metall okkludiert wurden. Deshalb wurde es diesmal mit einem Neon-Heliumgemisch[2]) gefüllt. Dadurch wurde allerdings die gute Wärmeleitung herabgemindert, was sich in der Streuung der ersten Messpunkte auch bemerkbar macht.

Molybdän 80·19 g = 0·835 Grammatom.

T_m	W	WI	C_p	T_m	W	WI	C_p
15·97	0·1127	0·0337	$0·040_3$	98·6	4·104	2·625	3·14
17·97	0·1347	0·0370	$0·044_3$	105·6	4·383	2·822	3·38
20·66	0·1875	0·0612	$0·073_4$	112·8	4·664	3·030	3·63
27·54	0·3595	0·1435	0·172	120·4	4·917	3·205	3·83
31·52	0·5048	0·2208	0·264	144·6	5·581	3·656	4·38
34·04	0·6044	0·2764	0·331	200·2	6·545	4·247	5·09
38·1	0·7955	0·3830	0·459	206·1	6·629	4·297	5·14
56·0	1·805	1·027	1·23	209·1	6·665	4·315	5·17
64·3	2·313	1·366	$1·63_5$	238·6	7·015	4·495	5·39
69·5	2·632	1·587	1·90	274·7	7·317	4·617	5·53
79·4	3·202	1·995	2·39	238·4	7·463	4·720	5·65
91·6	3·789	2·403	2·88				

Aluminiumsilikate (Al_2SiO_5).

Andalusit 29·00 g = 1·428 Grammatom. Mittleres Atomgewicht 20·31.

T_m	W	WI	$\overline{C}_p$	T_m	W	WI	$\overline{C}_p$
23·85	0·2436	0·084	$0·058_8$	66·7	1·949	0·905	0·633
27·84	0·3526	0·130	$0·091_3$	74·4	2·284	1·090	0·763
29·30	0·3963	0·146	0·102	90·5	2·926	1·475	1·03
30·95	0·4581	0·176	0·123	107·7	3·5961	1·918	1·34
34·9	0·6090	0·244	0·171	129·4	4·386	2·483	1·74
37·1	0·6663	0·261	0·183	208·4	6·631	4·156	2·90
42·3	0·8828	0·364	0·254	222·5	6·996	4·438	3·10
50·3	1·221	0·536	0·376	279·9	8·263	5·383	3·78

[1]) Das verwendete Molybdän wurde freundlichst durch Vermittlung des Herrn Dr. Koref von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin, zur Verfügung gestellt.

[2]) Das Neon-Heliumgemisch wurde durch die freundliche Vermittlung des Herrn Dr. Pollitzer von der Linde-Eismaschinen A.-G. zur Messung überlassen.

Sillimanit 24·63 g = 1·222 Grammatom.

T_m	W	WI	$\overline{C}_p$	T_m	W	WI	$\overline{C}_p$
17·4	0·1176	0·0246	0·0203	87·9	2·448	1·033	0·852
21·8	0·1921	0·0490	0·0404	95·6	2·721	1·195	0·985
25·3	0·2614	0·0754	0·0621	115·7	3·384	1·609	1·327
31·4	0·4219	0·128	0·1053	147·5	4·321	2·261	1·86
38·6	0·6546	0·220	0·181	198·6	5·545	3·131	2·58
50·6	1·094	0·402	0·331	219·9	6·017	3·474	2·86
77·4	2·098	0·860	0·708	282·0	7·349	4·465	3·68

Disthen 33·24 g = 1·636 Grammatom.

T_m	W	WI	$\overline{C}_p$	T_m	W	WI	$\overline{C}_p$
24·1	0·1927	0·025	$0·015_4$	90·3	2·450	0·999	0·605
$28·5_5$	0·2833	0·048	$0·029_2$	98·8	2·794	1·222	0·743
32·9	0·3827	0·065	$0·039_8$	108·0	3·169	1·483	0·901
37·3	0·5022	0·091	$0·055_2$	119·0	3·613	1·803	1·093
$42·4_4$	0·6584	0·140	$0·084_8$	198·3	6·375	3·960	2·42
48·7	0·8683	0·221	0·134	203·9	6·670	4·222	2·52
55·3	1·098	0·299	0·181	210·7	6·782	4·292	2·62
62·2	1·359	0·406	0·246	224·0	7·154	4·590	2·80
82·6	2·147	0·819	0·495				

Besprechung der Messungsergebnisse.

Andalusit, Sillimanit und Disthen sind verschiedene Modifikationen des Aluminiumsilikats Al_2SiO_5. Die Messungen wurden auf Bitte des Herrn Prof. Dr. Eitel, Königsberg, ausgeführt, der sie für die thermodynamische Berechnung geologischer Prozesse verwertete. Bei den tiefsten Temperaturen folgt bei allen der Verlauf der spezifischen Wärme dem Debyeschen T^3-Gesetz, wie die folgende Tabelle 1 zeigt. Da bei den geringen zur Verfügung stehenden Mengen die

Tabelle 1.

Andalusit		Sillimanit		Disthen	
T	$\frac{\overline{C}_p}{T^3} \cdot 10^7$	T	$\frac{\overline{C}_p}{T^3} \cdot 10^7$	T	$\frac{\overline{C}_p}{T^3} \cdot 10^7$
23·85	43·3	17·4	38·6	24·1	11·0
27·84	42·2	21·8	39·0	28·55	12·6
29·30	40·6	25·3	38·4	32·9	11·2
30·95	41·4	31·4	33·9	37·8	10·6
33·86	38·6	34·4	32·4	42·44	11·2
37·1	35·7			48·7	11·6
39·3	34·7			55·3	10·8
				62·2	10·2

Wärmekapazität der Substanzen, besonders des Disthens, in diesem Temperaturgebiet nur einen Bruchteil der Gesamtkapazität ausmachte, ist die Streuung der beobachteten Werte grösser als gewöhnlich.

Daraus ergeben sich für die Konstanten des T^3-Gesetzes die Mittelwerte:

Tabelle 2.

Substanz	Temperaturbereich in Grad abs.	$\frac{\overline{C_p}}{T^3}$
Andalusit . . .	23·8—31·0	$41{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$
Sillimanit . . .	17·4—25·3	$38{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$
Disthen	24·1—48·7	$11{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$

Erwähnenswert ist der Zusammenhang dieser Zahlen mit den Werten für die Dichte der Substanzen. Die Konstanten des T^3-Gesetzes, die den mittleren Schwingungszahlen umgekehrt proportional sind, werden mit steigender Dichte kleiner. Bei den dichter gelagerten Atomen wird auch die Atomschwingungszahl erhöht sein, die spezifische Wärme also erst bei höheren Temperaturen ansteigen.

Tabelle 3.

Substanz	Dichte	$\frac{\overline{C_p}}{T^3} \cdot 10^7$
Andalusit	3·1—3·2	41·9
Sillimanit	3·23—3·25	38·7
Disthen	3·56—3·67	11·3

Umrechnung von C_p auf C_v. Eine Berechnung der Atomwärme durch Debye- oder ähnliche Funktionen ist bei diesen Substanzen wegen des komplizierten Aufbaus der Moleküle nicht möglich, dagegen bei den vier untersuchten Metallen sehr gut durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden stets die gemessenen C_p-Werte auf C_v umgerechnet. Die aus dem zweiten Hauptsatz folgende Beziehung $C_p - C_v = \frac{(3\alpha)^2 V}{\varkappa} \cdot T$ erfordert die Kenntnis der Kompressibilität und der Wärmeausdehnung bei allen Temperaturen. Da darüber nur selten Messungen vorliegen, wurde eine von Nernst[1]) aus obiger Gleichung durch Einführung der Grüneisenschen Theorie[2]) entwickelte Formel verwendet:

$$C_p - C_v = a \cdot C_p^2 \cdot T. \qquad (1)$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 820 (1911).

[2]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 211 (1908).

$a = \frac{(3\alpha)^2 \cdot V}{\varkappa \cdot C_p^2}$ ist dann in erster Annäherung von der Temperatur unabhängig. Hierin bedeutet:

α = der lineare Ausdehnungskoeffizient,

V = das Atomvolumen,

$\varkappa$ = die Kompressibilität bei der Temperatur T.

Die zur Berechnung von a nötigen Zahlen sind beim Natrium, Kalium, Molybdän und Platin für Zimmertemperatur bekannt und in nachstehender Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	V	3α	$\varkappa$	a
Na	23·7 ($t = 20°$)	$21{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$15{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$
K	45·35 ($t = 20°$)	$25{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$33{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}28 \cdot 10^{-5}$
Mo	9·34 ($t = 26°$)	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}35 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$
Pt	9·12 ($t = 20°$)	$2{\cdot}66 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$

Wenn möglich, ist der Verlauf der Atomwärme für thermodynamische Rechnungen auch durch eine leicht integrierbare Funktion von der Form $C_p = F\left(\frac{\Theta}{T}\right) + x \cdot T^y$ wiedergegeben worden. Das Zusatzglied $x \cdot T^y$ entspricht der Differenz $C_p - C_v$ und dem anomalen Anstieg über den Dulong-Petitschen Wert.

Natrium. Beim Natrium liegen Messungen der spezifischen Wärme bis zu 60° abs. herab vor. Ihre Bestimmung bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs stellt den Anschluss an die Messungen von Eastman und Rodebush[1]) her, die bei höherer Temperatur mit den Ergebnissen der anderen Autoren — Koref[2]), Rengade[3]), Griffith[4]) und anderen — in befriedigender Übereinstimmung stehen. In einer Arbeit von Iitaka[5]) ist ausserdem die spezifische Wärme über den Schmelzpunkt hinaus bis 600° abs. gemessen worden, die er beim flüssigen Natrium wie bei zahlreichen anderen Metallen konstant findet; ferner fand er die Schmelzwärme in guter Übereinstimmung mit den früheren Werten zu 600 cal. pro Mol.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 496 (1918).

[2]) Ann. d. Phys. (4), **36**, 49 (1911).

[3]) Compt. rend. **156**, 1897 (1913).

[4]) Phil. Mag. (5), **39**, 47, 143 (1895).

[5]) Science Reports, Tohoku Univers. 8, 99 (1919). Erschöpfende Literaturangaben finden sich bei R. Ladenburg und R. Minkowski, Zeitschr. f. Physik 8, 137 (1922).

In der folgenden Tabelle 5 sind aus den gemessenen C_p-Werten mit Hilfe der oben für $C_p - C_v$ angegebenen Umrechnungsformel [Gleichung (1)] die C_v-Werte für Natrium berechnet und mit den für $\Theta = 159$ aus der Debyeschen Funktion erhaltenen Zahlen verglichen worden

Tabelle 5. Natrium.

T	C_p	$C_p - C_v$	C_v exp.	C_v ($\Theta = 159$)	Differenz
16·95	0·592	—	0·592	0·540	+ 0·05
20·04	0·856	—	0·856	0·840	+ 0·016
23·25	1·21	—	1·21	1·20	+ 0·01
26·17	1·55	—	1·55	1·54	+ 0·01
29·4	1·93	—	1·93	1·92	+ 0·01
34·6	2·47	—	2·47	2·49	— 0·02
41·4	3·09	0·002	3·09	3·13	— 0·06
49·5	3·79	0·007	3·78	3·74	+ 0·04
58·1	4·27	0·03	4·24	4·26	— 0·02
117·6	5·64	0·14	5·50	5·45	+ 0·05

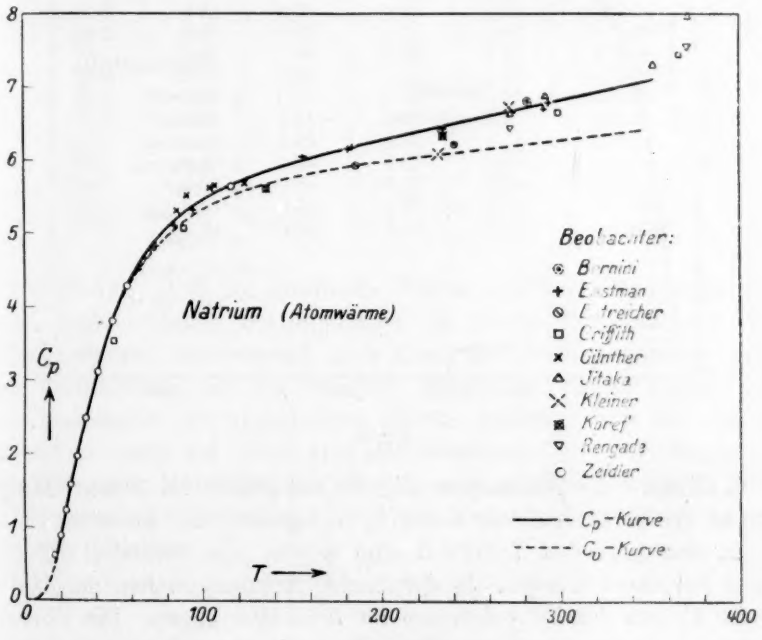


Fig. 1.

Der Unterschied gegen die aus der Debyefunktion berechneten Werte übersteigt im Durchschnitt nicht 1%. Dieses Ergebnis war zu erwarten,

da Natrium einatomig regulär kristallisiert und bei solchen Substanzen in den allermeisten Fällen eine Debyefunktion ausreicht. In Fig. 1 sind die beobachteten Werte wiedergegeben; ferner das nach Formel (1) berechnete C_v durch - - - -. Man sieht, dass bei höheren Temperaturen der Wert von $C_v = 3R$ überschritten wird. Die ——Kurve stellt die nach $C_p = D\left(\frac{159}{T}\right) + 4{\cdot}4 \cdot 10^{-5} \cdot T^{7/4}$ berechneten Werte dar, die sich bis in die Nähe des Schmelzpunktes genügend genau dem Experiment anschmiegt.

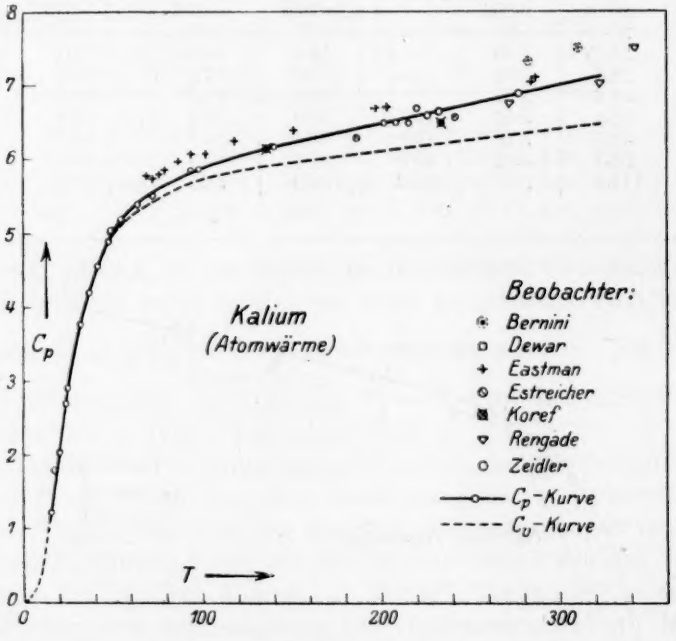


Fig. 2.

Kalium. Die Messungen (Fig. 2) bestätigen bei hohen Temperaturen die Ergebnisse von Koref[1]), Rengade[2]) und anderen.

In der folgenden Tabelle 6 sind wieder aus Formel (1) die C_v-Werte berechnet worden. In der Nachbarkolumne stehen die Zahlen, die für C_v aus der Debyefunktion für $\Theta = 99{\cdot}5$ folgen. Die Übereinstimmung ist gut; auch Kalium kristallisiert ja regulär einatomig[3]). Die

[1]) Ann. d. Physik (4), **36**, 49 (1911).
[2]) Compt. rend. **156**, 1897 (1913).
[3]) W. McKeehan, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington 8, 245 (1922).

Abweichungen der C_v-Werte bei höheren Temperaturen lassen erkennen, dass der Dulong-Petitsche Wert, wie auch beim Natrium, überschritten wird. C_p kann gut dargestellt werden durch:

$$C_p = D\left(\frac{99{\cdot}5}{T}\right) + 2{\cdot}1 \cdot 10^{-4} \cdot T^{3/2}.$$

(Fig. 2, die schwarz ausgezogene Kurve.)

Tabelle 6. Kalium.

T	C_p	$C_p - C_v$	C_v exp.	C_v ($\Theta = 99{\cdot}5$)	Differenz
14·71	1·23	—	1·23	1·23	± 0·00
17·30	1·79	—	1·79	1·72	+ 0·07
19·00	2·09	0·003	2·03	2·03	± 0·00
22·83	2·69	0·007	2·68	2·69	— 0·01
24·21	2·90	0·009	2·89	2·90	— 0·01
31·05	3·75	0·02	3·73	3·74	— 0·01
36·0	4·18	0·03	4·15	4·19	— 0·04
41·2	4·55	0·04	4·51	4·52	— 0·01
47·2	4·90	0·05	4·85	4·82	+ 0·03
54·0	5·20	0·06	5·14	5·06	+ 0·08
64·1	5·38	0·08	5·30	5·30	± 0·00
71·8	5·50	0·09	5·41	5·42	— 0·01
92·5	5·85	0·14	5·71	5·63	+ 0·08
98·3	5·86	0·14	5·72	5·67	+ 0·05
140·4	6·17	0·23	5·94	5·81	+ 0·13
201·1	6·49	0·36	6·13	5·89	+ 0·24
214·5	6·50	0·39	6·11	5·90	+ 0·21
232·1	6·65	0·44	6·21	5·91	+ 0·30
276·5	6·90	0·56	6·34	5·92	+ 0·42

Molybdän. Für die spezifische Wärme des Molybdäns lagen nur wenige, unzuverlässige Bestimmungen bei hohen Temperaturen vor, deren Ergebnisse anscheinend auch durch die Verunreinigungen oder durch Gasbeladung des verwendeten Materials entstellt sind[1]). Die neuen Messungen der spezifischen Wärme ergaben, dass sie, auf C_v umgerechnet, sehr gut durch eine Debyefunktion ($\Theta = 379$) dargestellt werden können; Molybdän kristallisiert auch regulär (Tabelle 8). Für thermodynamische Rechnungen wird der Verlauf der Atomwärme gut durch die Gleichung:

$$C_p = D\left(\frac{379}{T}\right) + 2{\cdot}63 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2}$$

wiedergegeben. (Schwarz ausgezogene Kurve der Fig. 3.)

[1]) Lederer, Diss. München, 1911; Th. W. Richards und Fr. Jackson, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 414 (1910); Stücker, Wien. Ber. **114**, (2a), 675 (1905).

Im Temperaturintervall $T = 16°$ bis $38°$ abs. wird ausserdem die Gültigkeit des Debyeschen T^3-Gesetzes nachgewiesen, wobei wegen der sehr kleinen Kapazität $\left(\frac{1}{150}\right.$ des Dulong-Petitschen Wertes$\left.\right)$ bei den tiefsten Punkten eine gewisse Streuung unvermeidlich ist (Tabelle 7).

Tabelle 7.

T	$\frac{C_v}{T^3}$	T	$\frac{C_v}{T^3}$
15·97	$98 \cdot 10^{-7}$	31·52	$85 \cdot 10^{-7}$
17·97	$76 \cdot 10^{-7}$	34·04	$84 \cdot 10^{-7}$
20·66	$83 \cdot 10^{-7}$	38·1	$83 \cdot 10^{-7}$
27·54	$85 \cdot 10^{-7}$	56·0	$70 \cdot 10^{-7}$

Daraus ergibt sich als Mittelwert für $T = 16°$ bis $34°$:

$$C_v = 85 \cdot 10^{-7} \cdot T^3.$$

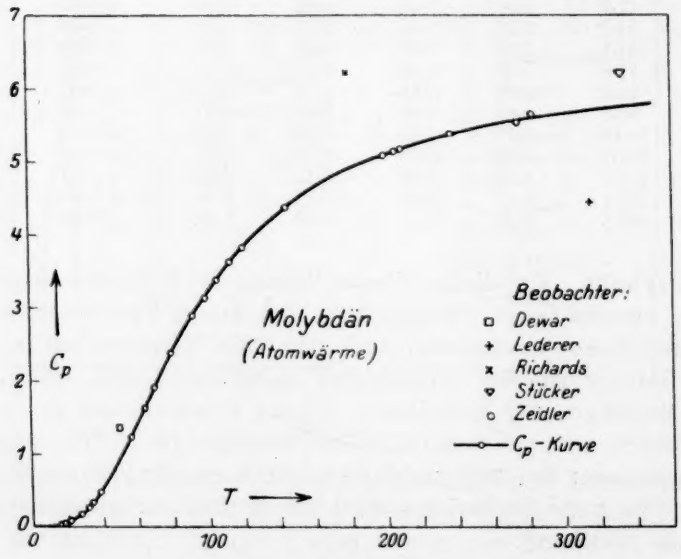


Fig. 3.

Platin. Die Messung der spezifischen Wärme des Platins ergab, wie auch die in der Tabelle 9 angegebenen Θ-Werte zeigen, dass die C_p-Kurve bei den tiefsten Temperaturen etwas langsamer ansteigt, als einer Debyefunktion entspricht.

Tabelle 8. Molybdän.

T	C_p	$C_p - C_v$	C_v exp.	C_v ($\Theta = 379$)	Differenz
15·97	0·040	—	0·040	0·035	+ 0·005
17·97	0·044	—	0·044	0·049	− 0·005
20·66	0·073	—	0·073	0·074	− 0·001
27·54	0·172	—	0·172	0·176	− 0·004
31·52	0·264	—	0·264	0·265	− 0·001
34·04	0·331	—	0·331	0·334	− 0·003
38·1	0·459	—	0·459	0·459	± 0·00
56·0	1·230	—	0·230	1·230	± 0·00
64·3	1·64	—	1·64	1·64	± 0·00
69·5	1·90	—	1·90	1·90	± 0·00
91·6	2·88	—	2·88	2·88	± 0·00
105·6	3·38	0·006	$3·37_4$	$3·37_6$	± 0·00
112·8	3·63	0·007	$3·62_3$	3·60	+ 0·02
120·4	3·84	0·010	3·83	3·80	+ 0·03
144·6	4·38	0·014	4·37	4·33	+ 0·04
200·2	5·09	0·03	5·06	5·01	+ 0·05
209·1	5·17	0·03	5·14	5·09	+ 0·05
238·6	5·39	0·04	5·35	5·27	+ 0·08
274·7	5·53	0·04	5·49	5·43	+ 0·06

Tabelle 9. Platin.

T	C_p	$C_p - C_v$	C_v exp.	Θ
17·50	0·239	—	0·239	218
19·46	0·322	—	0·322	219
21·78	0·446	—	0·446	219
24·34	0·604	—	0·604	219
26·75	0·768	—	0·768	220
30·26	1·024	—	1·024	222
35·42	1·42	—	1·42	224
42·4	1·97	—	1·97	226
50·5	2·58	—	2·58	227
57·6	3·01	0·01	3·00	230
76·5 [1]	3·97	0·01	3·96	229
81·4 [1]	4·12	0·02	4·10	232
91·7 [1]	4·52	0·02	4·50	222
96·1	4·59	0·02	4·57	228
98·9 [1]	4·65	0·02	4·63	228
101·9	4·70	0·02	4·68	230
108·0	4·89	0·03	4·86	223
114·3	5·00	0·03	4·97	222
121·0	5·09	0·03	5·06	222
198·2	5·94	0·08	5·86	Mittelwert:
201·5 [1]	5·93	0·08	5·85	$\Theta = 225$
203·1	5·95	0·08	5·87	
206·1 [1]	5·95	0·08	5·87	
208·3	5·99	0·08	5·90	

[1] = Ergebnisse der ersten Messreihe.

Der Anschluss an die zahlreich vorhandenen Messungen bei höheren Temperaturen ist sehr gut. Dort liegen Bestimmungen der spezifischen Wärme vor von White[1]) bis 1300°, Schlett[2]) bis 300°, ferner von Magnus[3]), Corbino[4]), Gaede[5]) u. a. Eine eingehende Besprechung der vorhandenen Zahlen findet sich in der Arbeit von White (siehe auch Fig. 4).

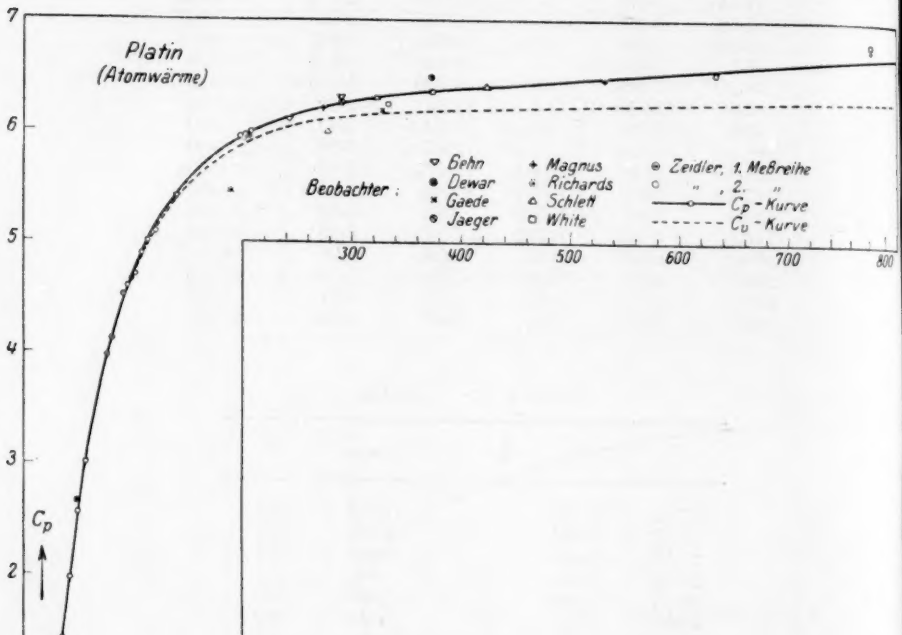


Fig. 4.

Die Berechnung des Θ-Wertes ist beim Platin nach verschiedenen Methoden durchgeführt worden. Nach der Grüneisenschen Formel

[1]) Phys. Rev. (2), **12**, 436 (1918).
[2]) Ann. d. Physik (4), **26**, 201 (1908).
[3]) Ann. d. Physik (4), **48**, 983 (1915).
[4]) Physik. Zeitschr. **14**, 915 (1913).
[5]) Physik. Zeitschr. **4**, 105 (1902).

ergibt die Berechnung aus der thermischen Ausdehnung nach Grüneisen[1] $\Theta = 230$. Die Bestimmung aus der elektrischen Leitfähigkeit lieferte nach Grüneisen[2] ebenfalls $\Theta = 230$. Diese Werte sind mit dem beobachteten in guter Übereinstimmung. Bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Metallen liegen zuverlässige Messungen der Wärmeausdehnung oder der elektrischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen nicht vor, so dass ein Vergleich der Θ-Werte aus den spezifischen Wärmen mit anderweitig berechneten noch nicht möglich ist.

Da für Natrium, Kalium, Molybdän und Platin jetzt Messungen der spezifischen Wärme über ein grosses Temperaturintervall vorliegen, sind die gesamte Energie $(U_0 - U)$ und die freie Energie $(A - A_0)$ berechnet und in den folgenden Tabellen 10 bis 13 zusammengestellt worden.

Tabelle 10. Natrium.

T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$	T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$
10	(0·116)	(0·29)	—	210	6·30	970	1126
20	0·837	4·46	1·52	220	6·36	1034	1227
30	2·00	18·66	7·17	230	6·41	1100	1330
40	2·99	43·8	19·3	240	6·47	1160	1440
50	3·82	77·9	38·9	250	6·53	1227	1550
60	4·36	119	66·1	260	6·59	1293	1660
70	4·75	165	100·5	270	6·65	1360	1770
80	5·02	214	142	280	6·71	1426	1890
90	5·24	265	190	290	6·77	1493	2010
100	5·42	318	243	300	6·83	1560	2130
110	5·56	373	302	310	6·88	1630	2260
120	5·66	429	366	320	6·94	1700	2380
130	5·75	486	435	330	7·00	1770	2520
140	5·84	544	508	340	7·10	1840	2640
150	5·92	603	585	350	7·22	1910	2780
160	6·00	663	665	360	7·35	1980	2910
170	6·07	723	751	370	7·52	2060	3050
180	6·13	784	839	371	7·55	2065	3065
190	6·18	846	931	371a.	7·98	2665	3065
200	6·24	908	1026				

Tabelle 11. Kalium.

T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$	T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$
10	(0·46)	(1·2)	(0·39)	190	6·43	967	1346
20	2·19	14·2	5·56	200	6·48	1030	1470
30	3·65	43·8	21·2	210	6·53	1096	1595
40	4·47	84·7	48·8	220	6·59	1160	1730
50	5·01	132	87·5	230	6·64	1228	1861
60	5·31	184	136	240	6·69	1295	1995

[1] Ann. d. Physik **55**, 379 (1918).

[2] Verhandl. d. D. Physik. Ges. **20**, 36 (1918).

Tabelle 11 (Fortsetzung).

T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$	T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$
70	5·52	239	194	250	6·75	1357	2132
80	5·68	295	260	260	6·80	1430	2274
90	5·79	352	332	270	6·85	1500	2418
100	5·89	410	412	280	6·91	1567	2565
110	5·98	470	498	290	6·97	1636	2713
120	6·04	530	588	300	7·02	1706	2865
130	6·11	591	683	310	7·07	1776	3018
140	6·16	652	785	320	7·13	1848	3174
150	6·22	714	893	330	7·18	1920	3332
160	6·27	776	997	336·6	7·23	1967	3440
170	6·33	839	1100	336·6fl.	7·50	2542	3440
180	6·38	903	1225				

Tabelle 12. Molybdän.

T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$	T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$
10	(0·01)	(0·02)	(—)	160	4·62	360	214
20	0·06	0·31	(—)	170	4·76	407	251
30	0·22	1·72	0·57	180	4·89	456	291
40	0·54	5·50	1·84	190	4·99	505	334
50	0·94	12·9	4·45	200	5·09	555	380
60	1·42	24·7	8·94	210	5·18	607	428
70	1·92	41·4	15·8	220	5·26	659	478
80	2·39	62·9	25·4	230	5·33	712	531
90	2·82	88·9	37·9	240	5·40	766	586
100	3·19	119	53·5	250	5·45	820	643
110	3·54	153	72·3	260	5·50	875	703
120	3·84	190	94·4	270	5·54	930	765
130	4·09	229	120	280	5·58	985	828
140	4·29	271	148	290	5·62	1040	894
150	4·47	315	179	300	5·65	1098	962

Tabelle 13. Platin.

T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$	T	C_p	$U_0 - U$	$A - A_0$
10	(0·048)	(—)	(—)	190	5·90	722	654
20	0·345	1·75	0·59	200	5·95	781	728
30	0·99	8·43	3·00	210	5·99	841	805
40	1·79	22·3	8·80	220	6·02	901	885
50	2·56	44·1	19·0	230	6·06	962	966
60	3·16	72·7	34·2	240	6·09	1022	1051
70	3·68	107	54·6	250	6·11	1083	1140
80	4·09	146	80·0	260	6·13	1145	1230
90	4·41	188	110·7	270	6·16	1206	1322
100	4·69	234	146	280	6·17	1268	1418
110	4·93	282	186	290	6·19	1329	1514
120	5·11	332	230	300	6·20	1391	1614
130	5·27	384	280	400	6·30	2016	2712
140	5·43	438	334	600	6·53	3298	5376
150	5·56	492	390	800	6·76	4628	8480
160	5·66	549	451	1000	6·98	6002	11920
170	5·75	606	520	1200	7·20	7420	15680
180	5·83	664	584	1400	7·43	8882	19600

Berechnung der chemischen Konstanten.

Natrium. Für die Berechnung der wahren chemischen Konstanten einatomiger Stoffe gilt die Gleichung[1]):

$$\log p_{\text{Atm.}} = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}573\,T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}573}\int\frac{dT}{T^2}\int C_p\,dT + C. \qquad (2)$$

Die Verdampfungswärme λ kann aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke berechnet werden. Benutzt man für die spezifische Wärme des flüssigen Natriums den konstanten Wert 7·98 [Iitaka[2])], so gilt für die Verdampfungswärme λ:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{5}{2}R - 7{\cdot}98 = -3{\cdot}02$$

und

$$\lambda_T = \lambda_0' - 3{\cdot}02\,T.$$

Durch Substitution des für λ_T erhaltenen Wertes in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung wird

$$\log_{10} p = -\frac{\lambda_0'}{4{\cdot}573\,T} - 1{\cdot}51 \log_{10} T + \text{const.}$$

Zur Bestimmung von λ_0' und der Konstanten trägt man $\log p_{\text{mm}} + 1{\cdot}51 \cdot \log T$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ auf (Fig. 5). Aus der Figur kann man entnehmen, dass die Gleichung erfüllt wird für $\lambda_0' = 26890$ und const. $= 12{\cdot}52$ unter Verwendung der Dampfdruckmessungen von Haber-Zisch[3]); die exakte Dampfdruckgleichung lautet dann:

$$\log p = -\frac{26890}{4{\cdot}573\,T} - 1{\cdot}51 \log T + 12{\cdot}521\Big]_{371°}^{T=780°}. \qquad (3)$$

Für λ_T ergibt sich aus $\lambda_T = \lambda_0' - 3{\cdot}02\,T$

$$\lambda_{T\,\text{flüss.}} = 26890 - 3{\cdot}02\,T.$$

Die Berechnung der chemischen Konstanten soll nun durch Anwendung von Gleichung (2) auf den Schmelzpunkt ($T_s = 371°$ abs.) vorgenommen werden. Dann wird mit Berücksichtigung der Schmelzwärme $Q_s = 600$ cal. $\pm$ 30 cal.[4])

$$\lambda_{\text{fest},\ T=371°} = 26370 \text{ cal.} \pm 430 \text{ cal.}$$

---

[1]) W. Nernst, Theor. Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 805, 1921.
[2]) Loc. cit.
[3]) Siehe Ladenburg und Minkowski, Zeitschr. f. Physik **5/6**, 153 (1921).
[4]) I. Iitaka, loc. cit.

Für die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt gilt die Beziehung:

$$\lambda_0 = \lambda_T - \frac{5}{2} RT + \int_0^T C_p dT$$

$$\lambda_0 = 26370 - 1841 + 2065 = 26590 \text{ cal.} \pm 450 \text{ cal.}$$

$\log p_{T=371}$ ergibt sich aus der oben aufgestellten Dampfdruckformel [Gleichung (3)] zu $-10{\cdot}09$.

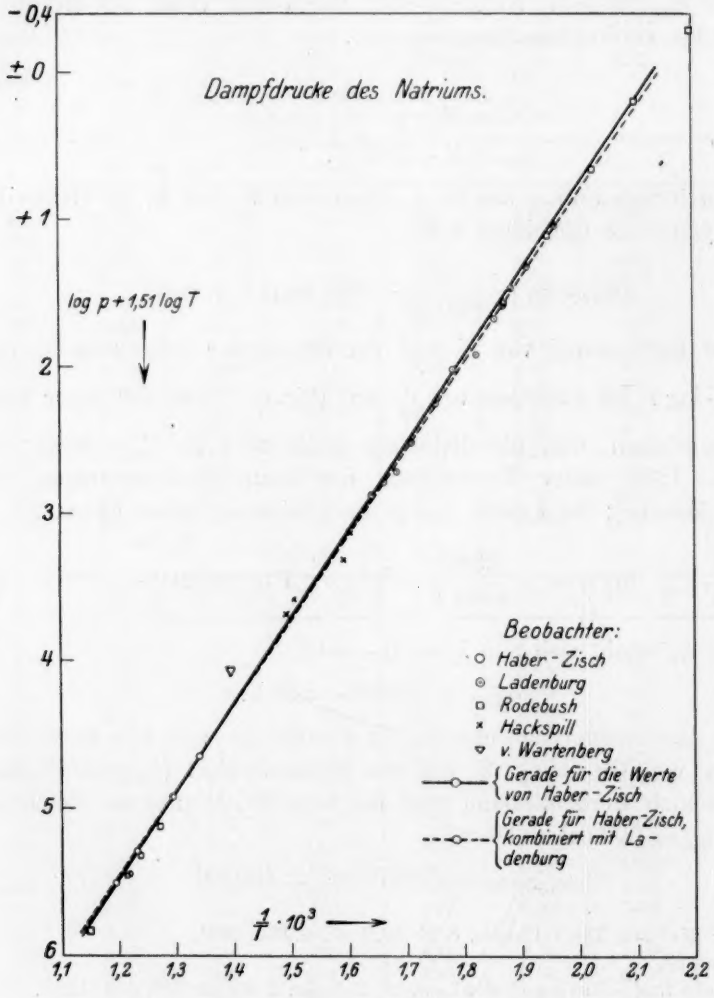


Fig. 5.

Für $U_0 - U = \int_0^{T_s} C_p dT$ findet man aus Tabelle 10 = 2065 cal.,

für $\frac{A - A_0}{T} = \int_0^{T_s} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T} C_p dT = 8{\cdot}26.$

Durch Einsetzen aller Zahlen in Gleichung (2) erhält man:

$$-10{\cdot}09 = -15{\cdot}68 + 6{\cdot}43 - 1{\cdot}80 + C$$

$$C_{Na} = +\ 0{\cdot}97 \pm 0{\cdot}23.$$

Aus der Sackur-Stern-Tetrodeschen Gleichung: $C = -1{\cdot}59 + 1{\cdot}5 \log M$ folgt: $C_{Na} = +0{\cdot}45$. Die Abweichung gegen den quantentheoretischen Wert beträgt also $\Delta C = +0{\cdot}52 \pm 0{\cdot}23$.

Ladenburg und Minkowski[1]) hatten bereits die gleiche Rechnung durchgeführt und C zu 0·84, also ΔC zu $+0{\cdot}39$ gefunden. Doch war das Ergebnis bei den fehlenden Messungen der spezifischen Wärme bei den tiefsten und den höheren Temperaturen noch recht unsicher. Was die Bestimmung der Fehlergrenze anlangt, so kann das Resultat jetzt in der Hauptsache nur noch durch den Fehler in der Berechnung der Verdampfungswärme entstellt werden. Die Dampfdruckmessungen von Haber-Zisch würden, für sich genommen, für λ_0 einen Fehler von 1% verbürgen, doch ergibt ihre Kombination mit Messungen von Ladenburg[2]) einen um etwa 1·5% kleineren Wert. Deshalb wurden 2% als möglicher Fehler von λ_0 in Rechnung gesetzt, der eine Änderung des Ergebnisses um 0·14 bewirkt. Der Anteil der spezifischen Wärme des flüssigen Natriums an der Bemessung des Gesamtfehlers beträgt bei einer Unsicherheit von 5% 0·03, der des Doppelintegrals 0·04, wenn die Fehlergrenze für die C_p-Werte mit 2% angesetzt wird. Der Fehler des Dampfdrucks und der Schmelzwärme ändert das Ergebnis um 0·02, so dass der Gesamtfehler 0·23 beträgt.

Rodebush bestimmt in einer neueren Arbeit[3]) die Dampfdrucke des Natriums um 500° und 800° abs. und stellt ohne Berücksichtigung der schon vorhandenen Messungen eine Dampfdruckgleichung auf:

$$\log p = -\frac{5922}{T} - 1{\cdot}6184 \log T + 12{\cdot}9605.$$

Im weiteren Verlaufe seiner Rechnung findet er innerhalb der Fehlergrenze Übereinstimmung der chemischen Konstanten mit dem theoretischen Wert. Dieses Resultat erscheint uns unwahrscheinlich.

[1]) Zeitschr. f. Physik **8**, 137 (1922).
[2]) Zeitschr. f. Physik **5/6**, 153 (1921).
[3]) W. Rodebush, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** 2488 (1925).

Eine Wiederholung der Rechnung mit der von ihm angegebenen Dampfdruckgleichung führt nämlich zu $\lambda_0 = 26700$ cal., $\log p_{T=371}$ ergibt sich zu $-10{\cdot}04$, so dass durch Substitution in Gleichung (2) weiter folgt

$$-10{\cdot}04 = -15{\cdot}743 + 6{\cdot}43 - 1{\cdot}80 + C$$

$$C = +1{\cdot}07 \text{ und } \Delta C = +0{\cdot}62.$$

Die Diskrepanz ist also noch etwas grössser, als wir gefunden haben, und nicht Null, wie auch der steilere Verlauf der verwendeten Dampfdruckgeraden erwarten liess.

Zur Berechnung der chemischen Konstanten des Kaliums wurde wiederum Gleichung (2) auf den Schmelzpunkt ($T_s = 336{\cdot}6°$) angewandt. Rechnet man mit $C_{p\,(\text{flüssig})} = 7{\cdot}5$ [1]), so findet man aus den Dampfdruckmessungen von Kröner[2]) für die Verdampfungswärme

$$\lambda_{T\,(\text{fl.})} = 21800 - 2{\cdot}54\,T$$

und unter Berücksichtigung von $Q_s = 575$ cal.[3])

$$\lambda_{T_s\,\text{fest}} = 21520 \text{ cal.}$$

Die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt ergibt sich zu

$$\lambda_0 = 21810 \text{ cal.}$$

Aus der Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{21800}{4{\cdot}573\,T} - 1{\cdot}28 \log T + 11{\cdot}338 \Big]_{=336{\cdot}6}^{T=600}$$

folgt

$$\log p_{\text{Atm.}} = -8{\cdot}95.$$

Verwendet man ferner

$$\int_0^{T_s} C_p\,dT = 1961 \text{ cal.}, \qquad \int_0^{T_s} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T_s} C_p\,dT = 10{\cdot}20,$$

so liefert Gleichung (2):

$$-8{\cdot}95 = -14{\cdot}17 + 6{\cdot}32 - 2{\cdot}23 + C$$

$$C_K = +1{\cdot}13 \pm 0{\cdot}32.$$

Der theoretische Wert ist $C_{\text{theor.}} = 0{\cdot}80$, die Abweichung beträgt also $\Delta C = +0{\cdot}33 \pm 0{\cdot}32$. Sie könnte noch durch einen Fehler von λ erklärt werden, da die Dampfdruckmessungen sehr unsicher sind. Ladenburg und Minkowski fanden in der erwähnten Arbeit $C = 0{\cdot}91$, $\Delta C = +0{\cdot}22$.

---

[1]) E. Rengade, Compt. rend. **156**, 1897 (1913).
[2]) Ann. d. Physik **40**, 438 (1912).
[3]) E. Rengade, siehe Fussnote 1.

Die chemischen Konstanten des Platins und Molybdäns können unter Verwendung der Dampfdruckmessungen von Langmuir[1]) berechnet werden. Doch werden gegen die Methode, den Dampfdruck aus der Sublimationsgeschwindigkeit glühender Drähte im Vakuum zu bestimmen, in der Literatur[2]) Bedenken erhoben derart, dass nämlich die Verdampfung der Drähte durch Verunreinigungen an der Oberfläche oder auch durch Zerstäubung beeinflusst wird und so die daraus errechneten Dampfdrucke fehlerhaft werden. Zu der Möglichkeit, dass die Dämpfe der untersuchten Substanzen entgegen der bei der Rechnung gemachten Annahme nicht einatomig sind, soll hier nur bemerkt werden, dass Langmuir[3]) beim Wolfram die Einatomigkeit des Metalldampfes experimentell nachgewiesen hat.

Die Rechnung ergibt:

Substanz	C	ΔC	λ_0 cal.
Platin	$+1{\cdot}82 \pm 0{\cdot}45$	$0{\cdot}00 \pm 0{\cdot}45$	123000
Molybdän	$+4{\cdot}07 \pm 0{\cdot}68$	$2{\cdot}69 \pm 0{\cdot}68$	170400

Beim Molybdän ist die Abweichung gegen den theoretischen Wert immerhin sehr bedeutend.

Wegen einer Diskussion der Werte der chemischen Konstanten sei auf die folgende Arbeit verwiesen.

Zusammenfassung.

1. Es werden einige Verbesserungen des adiabatischen Vakuumkalorimeters zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen angegeben.

2. Es werden die wahren spezifischen Wärmen von Natrium, Kalium, Molybdän, Platin, Andalusit, Sillimanit und Disthen bestimmt.

3. Es wird das Debyesche T^3-Gesetz bestätigt beim Andalusit bis 31° abs., Sillimanit bis 25° abs., Disthen bis 49° abs. und beim Molybdän bis 38° abs.

4. Beim Natrium, Kalium, Molybdän und Platin kann der Verlauf der Atomwärme durch eine Debye-Funktion mit folgenden charakteristischen Temperaturen dargestellt werden:

Na: $\Theta = 159$ $\quad$ K: $\Theta = 99{\cdot}5$

Mo: $\Theta = 379$ $\quad$ Pt: $\Theta = 225$.

[1]) Langmuir und Mackey, Phys. Rev. (2) **4**, 384 (1914).

[2]) K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 63 (1925).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 944 (1913).

5. Es werden die chemischen Konstanten von Natrium und Kalium berechnet. Bedeutet C die chemische Konstante und ΔC die Abweichung gegen den aus der Stern-Tetrodeschen Formel folgenden theoretischen Wert, so wird für

$$Na\colon\ C = +0{\cdot}97 \pm 0{\cdot}23 \qquad \Delta C = +0{\cdot}52 \pm 0{\cdot}23$$
$$K\colon\ C = +1{\cdot}13 \pm 0{\cdot}32 \qquad \Delta C = +0{\cdot}33 \pm 0{\cdot}32.$$

6. Es werden für Natrium, Kalium, Molybdän und Platin die gesamte Energie $U_0 - U$ und die freie Energie $A - A_0$ berechnet und tabelliert.

Bemerkung über die Abweichung der chemischen Konstanten einatomiger Gase vom theoretischen Wert.

Von

Franz Simon.

Seit der Arbeit des Verfassers aus dem Jahre 1924[1]) ist nur wenig neues Material zu dieser Frage erschienen. Insbesondere wurde bisher in keinem Falle die Messgenauigkeit soweit gesteigert, dass gezeigt werden konnte, ob die Abweichungen entsprechend der Erklärung durch verschiedene Quantengewichte gewisse diskrete Beträge aufweisen.

An neuen Fällen sind hinzugekommen die Konstante des Cadmiums (erscheint demnächst an dieser Stelle) und die des einatomigen Wasserstoffs, auf die hier kurz eingegangen sei. Durch eine Arbeit von Bodenstein und Jung[2]) wurde gezeigt, dass die Dissoziationswärme des Wasserstoffs 107 ± 3 Cal. beträgt, durch Auswertung des ultravioletten Bandenspektrums fand Witmer[3]) diese Grösse zu 100 ± 5 Cal., so dass man jetzt mit Sicherheit die Dissoziationswärme zwischen 100 und 104 Cal. ansetzen kann. Geht man nun mit diesem Wert in die Dissoziationsmessungen von Wohl ein, so ergibt sich eine Überschreitung des theoretischen Wertes der Konstanten des einatomigen Gases von ungefähr 0·4 (entsprechend einem Quantengewicht 2), falls man den vom Verfasser berechneten Wert der Konstanten des zweiatomigen Gases benutzt. Über diesen besteht jedoch eine gewisse Unsicherheit. Eucken glaubt nämlich in seiner bekannten Arbeit über die Nullpunktsentropie auf Grund der Betrachtung einer Reihe von Gasgleichgewichten zeigen zu können, dass die Konstante um 0·3 höher

[1]) Franz Simon, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 572 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 127 (1926).
[3]) Proc. Nat. Acad. Sc. **12**, 238 (1926).

ist, als der oben erwähnte Wert. Sollte sich dies bewahrheiten, dann müsste, da meiner Meinung nach eine von Null verschiedene Nullpunktsentropie bei Kristallen nicht in Betracht kommt[1]), die Extrapolation der spezifischen Wärmen des festen Wasserstoffs nicht in Ordnung sein. Zur Klärung dieser Frage habe ich die Messung der spezifischen Wärmen des Wasserstoffs und einiger weiterer kondensierter Gase bei Heliumtemperaturen in Angriff genommen. Vorläufig kann man also nur sagen, dass das Quantengewicht des einatomigen Wasserstoffs mindestens gleich 2 ist[2]).

Bei dieser Gelegenheit soll auch auf eine Erklärungsmöglichkeit einer vom Verfasser früher gefundenen Regel hingewiesen werden, die besagt, dass die Abweichung der chemischen Konstanten vom theoretischen Wert um so grösser ist, je grösser der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen, aus deren thermischem Gleichgewicht die Konstante berechnet wurde. Es erscheint nämlich plausibel, dass der Unterschied der Quantengewichte in den beiden Zuständen mit dem Energieunterschied anwächst. Das Quantengewicht gibt ja die Zahl an, auf wieviele Weisen der betreffende Zustand bestimmter Energie realisiert werden kann. Treten nun die Bestandteile der Substanz von einem Zustand zu einem anderen engerer Bindung zusammen, so ist es durchaus plausibel, dass die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten abnimmt, und zwar um so mehr, je heftiger in das ursprüngliche Gebilde eingegriffen wird, also je grösser der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen ist. Dies würde auch erklären, wieso die Regel nur qualitative Gültigkeit haben kann, da ja dabei noch andere Faktoren Einfluss haben.

[1]) Handb. d. Physik **10**, 396.

[2]) Siehe auch Anmerkung 1 auf S. 135 der erwähnten Arbeit von Bodenstein und Jung.

Berlin, Phys.-chem. Institut der Universität.
August 1926.

Messungen der EMK galvanischer Elemente vom Typus *Me | MeO | NaOH | H_2(Pt)* und ihre Verwertung zur Prüfung des Nernstschen Wärmesatzes.

Von

F. Fried.

(Aus dem physik.-chemischen Institut der Schlesischen Technischen Hochschule Breslau.)

(Eingegangen am 14. 8. 26.)

I. Einleitung.

Bekanntlich fordert der Nernstsche Wärmesatz die Gültigkeit der Beziehung:

$$\sum j_p = j_K, \tag{1}$$

in der j_K die Integrationskonstante der van't Hoffschen Differentialgleichung für das chemische Gleichgewicht (sog. Reaktionsisochore), Σj_p die Summe bzw. Differenz der Integrationskonstanten der Clausius-Clapeyronschen Dampfdruckgleichung für diejenigen Stoffe bedeutet, die nur in der gasförmigen Phase an dem Gleichgewicht beteiligt sind. Da nun j_K und j_p allgemein durch die Beziehungen:

$$j_K = \sum \frac{S_0' - C_{p_0}}{4{\cdot}571} + \frac{\Sigma S_0}{4{\cdot}571} \tag{2}$$

und

$$j_p = \frac{S_0' - S_0 - C_{p_0}}{4{\cdot}571} \tag{2a}$$

festgelegt sind, wobei S_0' die Entropiekonstanten der Gase, S_0 die Nullpunktsentropien der Kondensate darstellen[1]), kann offenbar Gleichung (1) nur dann erfüllt sein, wenn die Summe (bzw. Differenz) der Nullpunktsentropien verschwindet, d. h. wenn

$$\sum S_0 = 0. \tag{1a}$$

Gelegentlich einer Berechnung von chemischen Gleichgewichten fanden nun Eucken und Fried[2]), dass sich bei einer Reihe von

[1]) Vgl. Eucken, Karwat und Fried, Zeitschr. f. Physik **29**, 1 (1924); Eucken und Fried, Zeitschr. f. Physik **29**, 36 (1924). (In diesen Arbeiten ist die Grösse j_p mit i, j_K mit i_k bezeichnet). Vgl. auch Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, Band III, 1. Hälfte, S. 636 und 647.

[2]) Zeitschr. f. Physik **29**, 36 (1924).

Reaktionen grössere oder kleinere Abweichungen von Gleichung (1) ergaben; dieselben mussten auf Grund eingehender Fehlerdiskussionen[1]) als ausserhalb der Versuchsfehler liegend angesehen werden und führten daher auf Grund von Gleichung (1a) zu der Annahme des Vorhandenseins endlicher Werte der Nullpunktsentropien. Obgleich sich auf Grund von (1a) auch durch Heranziehung der Ergebnisse einer grossen Anzahl von Gleichgewichtsmessungen die Einzelwerte von S_0 nicht eindeutig bestimmen lassen, gelang es doch mit Hilfe plausibler Werte für S_0 die bestehenden Diskrepanzen zum Verschwinden zu bringen. Nur eine einzige Reaktion, die Reduktion des Quecksilberoxyds durch Wasserstoff: $HgO + H_2 = Hg + H_2O$ schien aus dem allgemeinen, sonst gut bewährten Schema herauszufallen. Für dieses von Brönsted[2]) gemessene und von v. Kohner und Winternitz[3]) zuerst theoretisch verwertete Gleichgewicht ergab sich nämlich bei der neuerlichen Berechnung für j'_K der Wert[4]) $j'_K = -3{\cdot}47$ bis $-3{\cdot}78$, während aus dem Dampfdruckgleichgewicht

$$\sum j_p = j_{p_{H_2}} = -3{\cdot}655 \text{ bis } -3{\cdot}715$$

gefunden wurde; es war also innerhalb der Fehlergrenzen vollkommene Übereinstimmung mit Gleichung (1) vorhanden. Das erwähnte Schema liess dagegen den Wert $j'_K = -3{\cdot}38_5$ erwarten[5]).

Es lag also nahe zu untersuchen, ob dieses Ergebnis nicht vielleicht doch durch einen Messfehler vorgetäuscht sei, um so mehr als Brönsted in seiner Arbeit keinerlei Angaben über die Genauigkeit seiner Messungen mitteilt und daher die von v. Kohner und Winternitz gemachte und von Eucken und Fried zunächst übernommene Annahme, der Brönstedsche Temperaturkoeffizient sei auf 3% sicher, keine ausreichende Unterlage besitzt. Es handelte sich also zunächst darum, die Brönstedschen Messungen mit allen Vorsichtsmassregeln zu wiederholen.

Im Anschluss daran wurden diese Messungen auch auf die analogen Reaktionen von *Pb* und *Ag* ausgedehnt.

II. Die Apparatur.

Zur Messung der EMK wurde ein Kompensationsapparat der Land- und Seekabelwerke A.-G. Köln-Nippes verwendet, der 0·1 Millivolt ab-

[1]) Zeitschr. f. Physik **32**, 150 (1925).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 84 und 744 (1909).
[3]) Physik. Zeitschr. **15**, 393 (1914).
[4]) Betreffs des Unterschiedes von j_K und j'_K vgl. Abschnitt VI.
[5]) Eucken und Fried, loc. cit., S. 66.

zulesen gestattete. Als Hilfsspannung diente ein Bleiakkumulator mit Vorschaltwiderstand, als Nullinstrument ein Drehspulen-Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske, dessen Empfindlichkeit 0·01 Millivolt mit Leichtigkeit zu interpolieren erlaubte. Der Kompensationsapparat war in dauernder Verbindung einerseits mit den zu messenden Elementen, andererseits mit einem Weston-Normalelement, so dass die Einstellung der Hilfsspannung nach jeder Messung vorgenommen werden konnte. Dieses Normalelement wurde genau nach den Angaben der Internationalen Kommission (1910)[1]) hergestellt und behielt seine Spannung, soweit man das durch Vergleichen mit anderen Normalelementen feststellen konnte, während der ganzen Zeit der Arbeit bei. Übrigens hätte man eine Änderung seiner EMK an einem systematischen Gang der mehrere Monate dauernden *Hg* | *HgO*-Messungen bemerken müssen.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Konstanthaltung der Temperatur verwandt. Sowohl die zu untersuchenden Elemente, als auch das Normalelement befanden sich in Thermostaten von 5 bis 7 Liter Inhalt, die mit einem kräftigen elektrischen Rührwerk versehen waren. Die Heizung geschah durch je eine in ein Glasrohr eingekittete 50kerzige Metallfadenlampe, welche die Vorteile einer verhältnismässig grossen Heizkraft und einer kleinen Wärmekapazität in sich vereinigt. Die Lampen wurden über ein Relais durch je einen elektrischen Thermoregulator automatisch ein- und ausgeschaltet. Diese Thermoregulatoren waren mit Toluol gefüllt und durch einen Dreiwegehahn abgeschlossen, so dass die Einregulierung auf verschiedene Temperaturen leicht vorgenommen werden konnte. Der Teil, der zum Dreiwegehahn führte, war mit Wasser gefüllt, um ein Auflösen des Hahnfettes durch das Toluol zu verhindern. Sie hielten die Temperatur auf mindestens 0·03°, für gewöhnlich auf 0·01° konstant. Die 0°-Messungen wurden in einem grossen Dewargefäss unter Luftrührung ausgeführt.

Gemessen wurde die Temperatur mit je einem Normalquecksilberthermometer, das in $^1/_{10}°$ geteilt war, also Hundertstel abzulesen gestattete. Der Thermostat, in dem sich das Normalelement befand, wurde während der Messung dauernd auf 20° gehalten.

Es sei gleich vorweggenommen, dass ein Fehler in der Temperaturbestimmung gegenüber den Schwankungen der Einzelwerte der EMK so wenig ins Gewicht fällt, dass er für die Gesamtfehlerberechnung vollkommen unberücksichtigt bleiben konnte.

[1]) Vgl. Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie III 2, 878.

Da die einzelnen Elemente bezüglich ihrer Herstellung und Messmethoden voneinander abweichen, seien beide Punkte bei jedem Elemente gesondert besprochen.

III. Die Reaktion $HgO + H_2 = Hg + H_2O$.

Wie bei Brönsted wurde diese Reaktion im Elemente

$$Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$$

untersucht. Die Elemente hatten dieselbe Form wie bei Brönsted. Da die Gummistopfen besonders bei den höheren Temperaturen durch die vom Wasserstoff mitgerissene Natronlauge stark angegriffen wurden, erwies es sich als vorteilhaft, die Gefässe ziemlich lang (etwa 20 cm) zu wählen und ausserdem die Gummistopfen mit einer dünnen Schicht Kollodium zu überziehen. Das verwendete Quecksilber war Präparat „Kahlbaum", ebenso das Quecksilberoxyd „gefällt zur Analyse (gelb)". Über das HgO war eine Schicht von reinem gestossenen Porzellan gebreitet, um das HgO zu stabilisieren[1]). Die Platinelektroden wurden gut ausgeglüht, etwa 15 Minuten platiniert und dann in verdünnter H_2SO_4 mehrere Stunden kathodisch reduziert. Nach mehrstündigem Wässern waren sie gebrauchsfertig. Sie hatten das bekannte schwarze samtartige Aussehen. In einem Vorversuch wurde ihre gleichartige Beschaffenheit untersucht. Sie zeigten in derselben Lösung gleichzeitig von H_2 umspült eine Potentialdifferenz von nur 0·02 bis 0·03 Millivolt gegeneinander.

Es wurde ausnahmslos bei strömendem Wasserstoff gemessen. Dieser wurde in zwei U-Rohren aus 40%iger $NaOH$[2]) an Nickelelektroden entwickelt, in H_2SO_4 gewaschen und nach Passieren eines Natronkalk-Trockenrohres durch Überleiten über ein auf etwa 150° erhitztes Pt-Asbestrohr vom restlichen Sauerstoff befreit. Ohne diese Vorsichtsmassregel waren keine konstanten Werte zu erzielen[3]). Von der H_2SO_4-Waschflasche an wurde jede Gummischlauchverbindung vermieden und der Wasserstoff durch einen Schliff in die Elemente geleitet.

Bei der Wahl der $NaOH$-Lösung schien es zunächst am aussichtsreichsten, möglichst kleine Konzentrationen zu verwenden, um sich auf diese Weise dem Idealzustand unendlicher Verdünnung mög-

[1]) Vgl. Coggeshall, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 62 (1895).

[2]) Bei Verwendung von schwächerer $NaOH$-Lösung zeigte sich an der Anode nach einiger Zeit regelmässig ein schwarzgrüner Überzug (offenbar ein Nickeloxyd), der bei längerer Verwendung der Elektrode das Nickelblech vollkommen zerstörte.

[3]) Vgl. Beans und Hammett, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1215 (1925).

lichst zu nähern[1]). Doch zeigte es sich, dass bei kleineren Konzentrationen als $^1/_1$ norm. die EMK mit fallender Konzentration wieder anstieg, während nach der Theorie ein langsamer Abfall zu erwarten war. Zum Beispiel ergaben sich für die Konzentrationen $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ norm. bei 23·5° die auf $p_{H_2} = 1$ Atm. umgerechneten Werte:

$^1/_1$	norm.	0·92688 Volt
$^1/_2$	„	0·92719 „
$^1/_{10}$	„	0·92839 „
$^1/_{20}$	„	0·92861 „

Offenbar lag hier eine speziell bei kleinen Konzentrationen wirksame Störung vor[2]).

Durch dieses Verhalten der Elemente mit kleiner OH-Ionenkonzentration war man also gezwungen, mit höheren Konzentrationen zu arbeiten und die Extrapolation auf unendliche Verdünnung auf andere Weise auszuführen. Die Möglichkeit dazu ergibt sich aus der Theorie der „Konzentrationselemente ohne Überführung“[3]). Stellt man sich nämlich zwei Elemente der Zusammensetzung

$$\underset{\text{I}}{(Pt)H_2 \mid \text{konz. } NaOH \mid HgO \mid Hg} \quad \text{und} \quad \underset{\text{II}}{(Pt)H_2 \mid \text{verd. } NaOH \mid HgO \mid Hg}$$

mit den Hg-Polen miteinander verbunden vor, so kann der elektrochemische Vorgang bei der Arbeitsleistung der Elemente nur darin bestehen, dass in I (in der an H-Ionen verdünnteren Lösung) zwei H-Ionen in Lösung gehen, Hg sich abscheidet und ein H_2O entsteht, in II (in der an H-Ionen konzentrierteren Lösung) HgO aus Hg gebildet wird, zwei H-Ionen sich entladen und ein H_2O verschwindet. Die H_2-Elektrode des Elementes II lädt sich dabei positiv gegen die des Elementes I auf. Element I wird also eine grössere Potentialdifferenz aufweisen als Element II.

Diesen vom elektrischen Strom bewirkten Prozess der Konzentrationsänderung durch Wasserbildung bzw. Wasserzersetzung kann man sich auch so ausgeführt denken, dass man aus Element II ein Mol Wasser beim Dampfdruck p_2 der Lösung II verdampft, den Dampf auf den (niedrigeren) Dampfdruck p_1 der Lösung I expandiert und ihn dann

---

[1]) Da die Reaktion in einer Wasserbildung besteht, tritt bei endlicher Konzentration des Elektrolyten eine Konzentrationsänderung auf, welche die EMK verändert. Nur im kryohydratischen Punkt ist die EMK von der Konzentration unabhängig.

[2]) Eine derartige Störung bei kleinen Konzentrationen ist bereits öfters beobachtet worden; vgl. z. B. Gerth, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 287 (1921).

[3]) Helmholtz, Ostwalds Klassiker, Nr. 124, S. 37; auch Jahn, Grundriss der Elektrochemie, S. 336 ff.

bei p_1 in die Lösung I kondensiert (isotherme Destillation). Da sich Verdampfungs- und Kondensationsarbeit wegheben, bleibt insgesamt nur die Expansionsarbeit $A = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$ übrig, die nach dem zweiten Hauptsatz gleich der elektrischen Arbeit sein muss. Man erhält also:

$$E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1{\cdot}983 \cdot 10^{-4}}{2} T \log \frac{p_2}{p_1}. \qquad (3)$$

Wählt man als Lösung II reines Wasser, so ist die Extrapolation auf unendliche Verdünnung ohne jede Vernachlässigung durchführbar, falls man die Dampfdrucke des Wasserdampfes über *NaOH*-Lösungen verschiedener Konzentration als Funktion der Temperatur kennt. Diese Wasserdampfdrucke über *NaOH*-Lösungen kann man berechnen aus den Messungen der Dampfdruckerniedrigung von Dieterici[1]) bei 0° und von Tammann[2]) bei 100°.

Um zu einer Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur zu gelangen, bedient man sich am besten des „reduzierten Dampfdruckes" π, der durch das Verhältnis des Dampfdruckes p der Lösung zum Dampfdruck p_0 des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur definiert ist. Man erhält für die drei verwendeten Konzentrationen $0{\cdot}987\,n$, $1{\cdot}974\,n$ und $3{\cdot}948\,n$ auf diese Weise die reduzierten Dampfdrucke π^0 und π^{100} bei 0° und 100°:

$$\pi^0_{0{\cdot}987} = \frac{4{\cdot}44}{4{\cdot}576} = 0{\cdot}970$$

$$\pi^{100}_{0{\cdot}987} = \frac{738{\cdot}0}{760} = 0{\cdot}970$$

$$\pi^0_{1{\cdot}974} = \frac{4{\cdot}27}{4{\cdot}576} = 0{\cdot}934$$

$$\pi^{100}_{1{\cdot}974} = \frac{711{\cdot}8}{760} = 0{\cdot}936$$

$$\pi^0_{3{\cdot}948} = \frac{3{\cdot}85}{4{\cdot}576} = 0{\cdot}843$$

$$\pi^{100}_{3{\cdot}948} = \frac{653{\cdot}0}{760} = 0{\cdot}860.$$

Aus diesen Zahlen ergeben sich die Formeln für den reduzierten Dampfdruck π zwischen 0° und 100°:

$$\pi_{0{\cdot}987} = 0{\cdot}970$$

$$\pi_{1{\cdot}974} = 0{\cdot}934 + 2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}\, t$$

$$\pi_{3{\cdot}948} = 0{\cdot}843 + 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}\, t.$$

---

[1]) Wied. Ann. **50**, 47 (1893).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 42 (1888).

Mit ihrer Hilfe ist der Dampfdruck bei jeder Temperatur zwischen 0° und 100° leicht zu berechnen, also die rechnerische Extrapolation auf reines Wasser mit Gleichung (3) durchführbar.

Diese Korrektionen sind von den gemessenen EMK in Abzug zu bringen.

Dagegen ist das mittels der Formel:

$$E_1 = \frac{1{\cdot}983 \cdot 10^{-4}}{2} T \log \frac{760}{p_{H_2}} \qquad (4)$$

berechnete Glied für die Korrektion auf 1 Atm. Wasserstoffdruck zur gemessenen EMK zu addieren. Dabei ist ausser dem abgelesenen Barometerstand auch der Wasserdampfdruck der Lösung zu berücksichtigen. Diese Korrektion ist zumal bei den höheren Temperaturen, bei denen der Dampfdruck der Lösungen schon erheblich ist, ziemlich gross.

Eine Auswahl der gemessenen und korrigierten Werte gibt Tabelle 1, die zugleich eine Bestätigung der Gleichung (3) bildet.

Tabelle 1. Einzelwerte des Elementes $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$.

t	Konzentration der $NaOH$	E gemessen	$E' = E + E_1$ [Gleichung (4)]	E_p [Gleichung (3)]	$E_0 = E' - E_p$
0	3·948	0·93510	0·93541	0·00206	0·93335
0	3·948	0·93519	0·93552	0·00206	0·93346
0	1·974	0·93386	0·93416	0·00081	0·93335
0	0·987	0·93353	0·93363	0·00036	0·93327
0	0·987	0·93386	0·93393	0·00036	0·93357
23·5	3·948	0·92779	0·92840	0·00215	0·92625
23·5	3·948	0·92791	0·92849	0·00215	0·92634
23·5	1·974	0·92674	0·92738	0·00086	0·92652
23·5	1·974	0·92669	0·92732	0·00086	0·92646
23·5	0·987	0·92642	0·92678	0·00038	0·92640
39·0	3·948	0·92303	0·92413	0·00222	0·92191
39·0	1·974	0·92152	0·92274	0·00091	0·92183
39·0	1·974	0·92190	0·92285	0·00091	0·92194
39·0	0·987	0·92118	0·92219	0·00041	0·92178
39·0	0·987	0·92160	0·92260	0·00041	0·92219
58·0	3·948	0·91620	0·91870	0·00230	0·91640
58·0	1·974	0·91489	0·91767	0·00095	0·91672
58·0	1·974	0·91460	0·91759	0·00095	0·91664
58·0	0·987	0·91395	0·91695	0·00043	0·91652
58·0	0·987	0·91430	0·91742	0·00043	0·91699

Zur Messung wurden bei den endgültigen Versuchen drei Elemente gleicher Konzentration, die bezüglich des Wasserstoffstroms hintereinander geschaltet waren, in den Thermostaten gebracht. Um Ände-

rungen der Konzentration durch Überdestillieren von Wasser zu vermeiden, passierte der Wasserstoff vor Eintritt in das erste Element ein Rohr, das mit der gleichen Lösung beschickt war und sich ebenfalls im Thermostaten befand. Da die Temperatureinstellung bei 0° am weitaus langsamsten erfolgte, wurden die Elemente über Nacht in Eis eingebettet, der Wasserstoffstrom angestellt und am nächsten Tage gemessen, bis Konstanz oder höchstens Schwankungen von 0·02 bis 0·03 Millivolt eintrat; dann folgten sofort die Messungen bei den anderen Temperaturen, zunächst 23·5° dann 39·0°. Es erwies sich als vorteilhaft, nun wieder auf 23·5° zurückzugehen (ebenso nach der Messung bei 58·0°), um ein Versagen eines Elementes rechtzeitig konstatieren zu können. Ein derartiges Versagen eines Elementes aus unbekannten Gründen trat öfters ein, so dass manchmal ein mit drei Elementen begonnener Versuch mit einem Element zu Ende geführt werden musste.

Die Temperatureinstellung geschah — von Eis abgesehen — ziemlich rasch; in etwa zwei bis drei Stunden war eine Messung beendet, so dass eine Versuchsreihe (sechs bis sieben Versuche) in einem Tage bewältigt werden konnte. Da aber diese Arbeitsmethode nicht schon bei den ersten Versuchen angewendet wurde, von diesen aber mehrere mit den späteren gut übereinstimmende Messungen vorlagen, so konnte nicht jedem Werte der einen Temperatur ein ganz bestimmter der anderen Temperatur des gleichen Elementes zugeordnet werden, wenn man nicht auf die ersten Messungen ganz verzichten wollte. Diese Methode der Zuordnung von zusammengehörigen Wertepaaren ist natürlich für die Berechnung des Temperaturkoeffizienten die gegebene, da sie einseitige Fehler durch die Differenzbildung ausschaltet. Doch liegen vom $Hg \mid HgO$-Element eine so grosse Zahl von Messungen vor, dass diese einseitigen Fehler durch die Mittelwertsbildung weitgehend ausgeschaltet werden und der mittlere Fehler des Mittelwertes stark heruntergedrückt wird.

Die Tabelle 2 bringt die auf E_0 umgerechneten Werte der Einzelmessungen bei den vier Temperaturen, die Mittelwerte und die mittleren Fehler der Mittelwerte.

Aus diesen Mittelwerten ergeben sich folgende Temperaturkoeffizienten bei den Mitteltemperaturen und ihre mittleren Fehler (Tabelle 3).

Diese Werte liegen bedeutend höher als der von Brönsted bzw. von v. Kohner und Winternitz angegebene Wert $-0{\cdot}000275$ und und zeigen auch den von der Theorie geforderten Gang (siehe Abschnitt VI). Doch liegt das abweichende Resultat nicht an fehlerhaften

Tabelle 2.

E_0-Werte des Elementes $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2$ (Volt).

0°	23·5°	39·0°	58·0°
0·93337	0·92637	0·92182	0·91672
0·93312	0·92639	0·92184	0·91640
0·93310	0·92629	0·92166	0·91699
0·93388	0·92673	0·92176	0·91675
0·93355	0·92654	0·92194	0·91642
0·93354	0·92652	0·92172	0·91706
0·93379	0·92638	0·92213	0·91615
0·93327	0·92666	0·92212	0·91724
0·93357	0·92602	0·92191	0·91664
0·93314	0·92640	0·92219	0·91670
0·93379	0·92661	0·92235	0·91678
0·93376	0·92603	0·92183	0·91639
0·93346	0·92657	0·92199	0·91629
0·93335	0·92597	0·92191	0·91652
0·93324	0·92671	0·92179	Mittel: 0·91666
0·93346	0·92646	0·92191	± 0·000089
0·93335	0·92616	Mittel: 0·92194	
Mittel: 0·93345	0·92690	± 0·000046	
± 0·000057	0·92648		
	0·92639		
	0·92633		
	0·92621		
	0·92625		
	0·92634		
	0·92647		
	0·92619		
	0·92685		
	0·92682		
	0·92673		
	0·92650		
	0·92653		
	0·92674		
	0·92650		
	0·92671		
	0·92672		
	Mittel: 0·92642		
	± 0·000046		

Tabelle 3.

Temperaturkoeffizienten des Elementes $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2$ (Volt pro Grad).

t	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
11·75	− 0·0002992 ± 0·0000031
31·25	− 0·0002890 ± 0·0000042
48·50	− 0·0002780 ± 0·0000053

Messungen Brönsteds, sondern lediglich an der Art der Berechnung. Rechnet man nämlich Brönsteds Messungen bei 10 *n* und 4·8 *n* *NaOH* mit Gleichung (3) auf reines Wasser um, so ergibt sich im Mittel ein ganz ähnlicher Temperaturkoeffizient wie der von mir gefundene. Folgende Tabelle 4 möge das erläutern.

Tabelle 4. Brönsteds Messungen von $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$ auf reines Wasser korrigiert.

Konzentration der *NaOH*	t	E' korrigiert auf $p_{H_2} = 1$ Atm.	$E_p = \frac{1{\cdot}983 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot T \cdot \log \frac{p_0}{p}$	E_0	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
10 *n*	12·9	0·9389	0·0087	0·9302	0·000290
	29·1	0·9345	0·0090	0·9255	0·000264
	45·4	0·9301	0·0089	0·9212	0·000298
	61·2	0·9254	0·0089	0·9165	
4·8 *n*	12·9	0·9328	0·0027	0·9301	0·000284
	29·1	0·9283	0·0028	0·9255	0·000270
	45·4	0·9240	0·0029	0·9211	0·000283
	61·2	0·9196	0·0030	0·9166	

Als Mittelwert (für etwa 37°) ergibt sich also

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0{\cdot}000283\,,$$

während die eigenen Messungen für die gleiche Temperatur

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0{\cdot}000286$$

ergeben; es besteht also Übereinstimmung innerhalb der von mir angegebenen Fehlergrenze.

IV. Die Reaktion $PbO + H_2 = Pb + H_2O$.

Zur Untersuchung dieser Reaktion wurde statt des kurzen Platinkontaktes in den $Hg \mid HgO$-Elementen ein etwa 8 cm langer und 0·5 mm dicker, spiralförmig aufgerollter Platindraht eingeschmolzen. Dieser wurde nach den Angaben von F. Fischer[1]) aus kieselfluorwasserstoffsaurer $PbSiF_6$-Lösung mit einer Stromstärke von einigen Milliampere verbleit. Der Bleiüberzug war grau und zusammenhängend, wenn die Elektroden längere Zeit in warmer Chromschwefelsäure gestanden hatten. Anderenfalls blieb das Platin an einigen Stellen unverbleit. Nach sorgfältigem Wässern und Trocknen wurden sie mit *PbO* („Kahl-

[1]) F. Fischer, K. Thiele und B. Maxted, Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 302 und 339 (1910).

baum, zur Analyse"), dann mit Porzellan überschichtet und mit $NaOH$-Lösung gefüllt.

Der Versuch, das Element analog dem $Hg \mid HgO$-Element zu messen, scheiterte. Es waren keine konstanten Werte zu erzielen und die H_2-Elektroden änderten ihr Aussehen von schwarz nach grau; es zeigte sich, dass dieser graue Überzug aus metallischem Blei bestand. Offenbar wurde das in der $NaOH$ als Plumbit gelöste PbO durch den am Platin aktivierten Wasserstoff zu Pb reduziert.

Aus diesem Grunde wurden die $Pb \mid PbO$-Elektroden mit $Hg \mid HgO$-Elektroden gleicher Konzentration durch einen Saugheber verbunden und die EMK des Elementes

$$Hg \mid HgO \mid NaOH \mid PbO \mid Pb$$

gemessen. Diese konnte dann leicht auf die EMK, ihr Temperaturkoeffizient auf den des Elementes

$$Pb \mid PbO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$$

umgerechnet werden. Da es sich bei dem tatsächlich gemessenen Element um die Reaktion

$$HgO + Pb = PbO + Hg$$

handelt, also H_2O gar nicht im Prozess vorkommt, spielt die Konzentration der $NaOH$ gar keine Rolle, wenn nur in beiden Elektroden die gleiche $NaOH$-Konzentration herrschte.

Bezüglich der Einstelldauer verhielten sich die genannten Elemente weitaus ungünstiger als die der $Hg \mid HgO \mid H_2$-Elemente; es dauerte bei den tiefen Temperaturen oft mehr als 24 Stunden, bis sich konstante Werte ergaben. Zum Teil lag das wohl an der mangelnden Rührung im Element. Auch die Reproduzierbarkeit der Elemente war erheblich schlechter. Sie sind im Absolutwert wohl kaum auf mehr als zwei Millivolt definiert. Daher war es hier gar nicht anders möglich, als zusammengehörige Wertepaare desselben Elementes zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten zu verwenden und aus diesen den Mittelwert zu bilden. Die Tabelle 5 gibt die gemessenen Werte, die daraus berechneten Temperaturkoeffizienten und ihre Mittelwerte.

Die anscheinend etwas grossen Schwankungen des Temperaturkoeffizienten sind wohl verständlich, wenn man bedenkt, dass sein Absolutwert sehr klein ist (er beträgt nur etwa $^1/_5$ des Temperaturkoeffizienten des $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$-Elementes). Man kann hier auch kaum erwarten, den von der Theorie geforderten Temperaturgang experimentell zu verifizieren, da dieser innerhalb der Fehlergrenzen

Tabelle 5.

EMK und $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ des Elementes $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid PbO \mid Pb$.

E 0°	E 23·5°	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ 11·75°	E 23·5°	E 39·0°	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ 31·25°
0·67440	0·67590	+ 0·0000638	0·67590	0·67654	+ 0·0000413
0·67325	0·67464	+ 0·0000592	0·67464	0·67528	+ 0·0000413
0·67203	0·67368	+ 0·0000702	0·67368	0·67420	+ 0·0000336
0·67188	0·67353	+ 0·0000702	0·67353	0·67435	+ 0·0000529
0·67370	0·67513	+ 0·0000608	0·67513	0·67644	+ 0·0000845
		Mittel: + 0·0000648			Mittel: + 0·0000507

E 39·0°	E 58·0°	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ 48·5°
0·67420	0·67537	+ 0·0000616
0·67435	0·67562	+ 0·0000668
0·67644	0·67784	+ 0·0000737
		Mittel: + 0·0000674

liegt. Es wurde daher der Mittelwert aus sämtlichen Messungen gebildet; es ergibt sich

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = + 0{\cdot}0000610 \pm 0{\cdot}0000040\,.$$

Das positive Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten zeigt an, dass sich das Potential der $Pb \mid PbO$-Elektrode mit der Temperatur stärker ändert als das der $Hg \mid HgO$-Elektrode. Dementsprechend ist der Temperaturkoeffizient des Elementes

$$Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2(Pt) \qquad \text{(I)}$$

um den des Elementes

$$Hg \mid HgO \mid NaOH \mid PbO \mid Pb \qquad \text{(II)}$$

zu vermehren, um den Temperaturkoeffizienten des Elementes

$$Pb \mid PbO \mid NaOH \mid H_2(Pt) \qquad \text{(III)}$$

zu erhalten. Es ergaben sich unter der (nur innerhalb der Fehlergrenzen unrichtigen) Annahme des gleichen Temperaturganges bei (I) und (III) für dieses die Werte:

t	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
11·75	− 0·0003602 ± 0·0000051
31·25	− 0·0003500 ± 0·0000058
48·50	− 0·0003390 ± 0·0000067

V. Die Reaktion $Ag_2O + H_2 = 2\,Ag + H_2O$.

Versuche, $Ag \mid Ag_2O$-Elektroden in alkalischer Lösung zu messen, sind öfter angestellt worden. Zunächst haben Abegg und Cox[1]) $Ag \mid Ag_2O \mid Ba(OH)_2$-Elektroden gemessen, geben aber über ihre Reproduzierbarkeit nichts an. Vor ihnen hat Rothmund[2]) gelegentlich der Messung von Dissoziationsspannungen den Versuch gemacht, das Potential einer $Ag \mid Ag_2O \mid KOH$-Elektrode zu ermitteln. Doch bekam er sehr wechselnde Werte und gab daher den Versuch auf. Luther und Pokorny[3]) haben zum erstenmal direkt das Element

$$Ag \mid Ag_2O \mid n\,NaOH \mid H_2\,(Pt)$$

untersucht und erhielten den Wert 1·172 Volt. Doch geben sie an, dass die EMK des Elementes nicht konstant war, sondern sich zeitlich veränderte. Sie führen diese Änderung der EMK auf Bildung von Ag_4O zurück; da sie nun für die EMK des Elements

$$Ag \mid Ag_2O_2 \mid n\,NaOH \mid H_2\,(Pt)$$

(sie untersuchten Oxydations- und Reduktionsvorgänge an Ag-Elektroden in alkalischer Lösung) einen höheren Wert (1·40 Volt) finden, ist anzunehmen, dass es sich bei der Änderung der $Ag \mid Ag_2O$-Elektrode infolge Ag_4O-Bildung um ein Sinken der EMK handelt. Auch aus einer Bemerkung Baurs im Handbuch der anorganischen Chemie[4]) geht hervor, dass mit der Kombination $Ag \mid Ag_2O$ bisher noch keine Erfolge zu erzielen waren.

Dennoch wurde die Aufgabe, auch dieses Element zu messen, in Angriff genommen. Die Elektrodengefässe waren dieselben wie bei den Pb-Elektroden; der Platindraht wurde aus cyankalischer Silberlösung sorgfältig versilbert und mehrere Tage gewässert. Das Silberoxyd war reinstes Präparat von Schuchardt. Es wurde wie das PbO eingefüllt und mit Porzellan bedeckt.

Zunächst wurde wieder gegen die H_2-Elektrode gemessen. Es zeigte sich dabei ähnlich wie beim Pb ein Überzug von Ag am Platin. Deshalb wurde die Versuchsanordnung wieder wie bei den $Pb \mid PbO$-Elementen gewählt und die Kombination $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid HgO \mid Hg$ gemessen. Es ergab sich durchweg ein allmähliches Absinken der EMK.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 1 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 69 (1899).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 290 (1909).
[4]) Abegg-Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie II, 1, S. 704.

Es musste also versucht werden, das Ag_2O in einen stabileren Zustand zu verwandeln. Dazu wurde folgende Arbeitshypothese gewählt: Das Absinken des Potentials der $Ag \mid Ag_2O$-Elektrode zeigt, dass das Ag_2O langsam Sauerstoff abgibt. Ob es sich dabei in ein Ag_4O verwandelt, wie Luther und Pokorny vermuten, oder ob das Ag_2O zu den Substanzen gehört, bei denen, wie Hüttig[1]) sagt, „Gitterbestandteile im Kristallgitter vagabundieren", also ähnlich dem U_3O_8 und dem Lithiumhydrid (letzteres ist zweifellos wahrscheinlicher), spielt im vorliegenden Falle keine Rolle. Jedenfalls erschien es aussichtsreich das Ag_2O durch längeres Erhitzen zur Sauerstoffabgabe zu zwingen und dadurch ein stabileres Präparat zu erhalten, wenn dabei auch mit der Möglichkeit gerechnet werden musste, dass das Präparat hierdurch heterogen wurde, also freies Silber enthielt. Doch hätte letzteres die EMK selbstverständlich nicht beeinträchtigt.

Es wurde daher das Silberoxyd in einem Ölbade zwei Tage lang auf etwa 200° erhitzt und dabei unter Wasserstrahlvakuum gehalten. Obwohl sich aus den Lewisschen[2]) Messungen für diese Temperatur ein Dissoziationsdruck von 1·75 Atm. berechnet, ist doch die Reaktionsgeschwindigkeit noch viel zu klein[3]), um innerhalb zwei Tagen einen vollständigen Zerfall des Ag_2O befürchten zu lassen. Das sich ergebende Produkt war von ganz anderem Aussehen als das ursprüngliche Ag_2O. Während dieses die bekannte graubraune Farbe zeigte, war das erhitzte Produkt schwarzgrau. Es zeigte einen um etwa 5% grösseren Silbergehalt.

Die mit diesem erhitzten Ag_2O gemachten Erfahrungen in der $Ag \mid Ag_2O$-Elektrode rechtfertigten durchaus das vielleicht etwas gewaltsam erscheinende Experiment. Die EMK des $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid HgO \mid Hg$-Elements stieg jetzt zwar noch einige Zeit an, nahm aber nach zwei bis drei Tagen einen halbwegs konstanten Wert an, der es wenigstens erlaubte, an die Bestimmung eines Temperaturkoeffizienten zu denken. Die Elemente zeigten zwar keine scharfe Konstanz wie die $Hg \mid HgO$-Elemente, aber wenigstens ein Schwanken um einen Mittelwert. Man kann daher auch nicht erwarten, einen auf einige Prozent genauen Temperaturkoeffizienten zu bekommen, sondern muss sich mit Grössenordnungen begnügen. Um unter diesen schwierigen Verhältnissen möglichst viel noch herausholen zu können, wäre es das beste gewesen, das Temperaturintervall möglichst gross zu wählen,

[1]) Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie **18**, 1 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 449 (1906).
[3]) Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 310 (1905).

also bei 0° und 58° zu messen. Doch musste man auf die 0°-Messungen verzichten, da sich bei dieser Temperatur die Elemente nicht einstellten. Es wurden daher Messungen bei 23·5° und 58° angestellt. Natürlich kann man auch hier nur dann etwas über den Temperaturkoeffizienten aussagen, wenn durch Zurückgehen auf die Ausgangstemperatur nachgewiesen werden konnte, dass bei den Elementen keine Änderung eingetreten war. Leider liegen von solchen Versuchen nur wenige vor. Dieses im Verhältnis zu den anderen Elementen etwas dürftige Resultat gewinnt an Wert, wenn man die oben erwähnten Urteile der früheren Autoren über die $Ag \mid Ag_2O$-Elektrode in Erwägung zieht.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.

EMK und $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ des $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid HgO \mid Hg$-Elements.

Nr. des Elements	23·5°	58·0°	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
1	0·2218 0·2212	0·2263 0·2307	
	Mittel: 0·2215	Mittel: 0·2285	+ 0·000182
2	0·2111	0·2186 0·2186	
		Mittel: 0·2186	+ 0·000195

Mittelwert des $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = + 0{\cdot}000189.$

Da im Elemente $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid HgO \mid Hg$ Silber der positive Pol ist, ergibt sich der Temperaturkoeffizient des Elements $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid H_2\,(Pt)$ durch Addition des $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$-Wertes des $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2\,(Pt)$-Elements und des $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$-Wertes des $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid HgO \mid Hg$-Elements, also

$$+ 0{\cdot}00019 + (- 0{\cdot}00028) = - 0{\cdot}00009 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert kann natürlich aus oben erwähnten Gründen keinerlei Anspruch auf Genauigkeit machen; er soll nur aussagen, dass der Temperaturkoeffizient des $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid H_2\,(Pt)$-Elements in der Grössenordnung von — 0·0001 Volt liegt.

VI. Thermodynamische Berechnungen.

a) Die Reaktion $HgO + H_2 = Hg + H_2O$.

Vorangestellt sei eine Prüfung einer thermodynamischen Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, da diese ein recht scharfes Kriterium für die tatsächlich bei dieser Reaktion erreichte Messgenauigkeit bildet.

Aus der Helmholtzschen Gleichung

$$A'_m - W'_p = T\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p \tag{5}$$

erhält man durch Differentiation nach T die Gleichung

$$-\frac{dW'_p}{dT} = T\left(\frac{\partial^2 A'_m}{\partial T^2}\right)_p \tag{6}$$

oder $$-\frac{\Sigma C_p}{T} \equiv -\frac{C_{pHgO} + C_{pH_2} - C_{pHg} - C_{pH_2O}}{T} = \left(\frac{\partial^2 A'_m}{\partial T^2}\right)_p. \tag{6a}$$

Nach dieser Gleichung ergibt sich unter Einsetzung der Zahlenwerte für C_p[1]) für 29° C

$$\left(\frac{\partial^2 A'_m}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{10{\cdot}62 + 6{\cdot}90 - 6{\cdot}65 - 18{\cdot}00}{302{\cdot}1} = 0{\cdot}0236 \text{ cal.} = \frac{0{\cdot}0236}{46100}$$

$$= \mathbf{5{\cdot}12 \cdot 10^{-7}} \text{ Volt/Grad}^2.$$

Andererseits erhält man aus den in Tabelle 3 angegebenen Werten für $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)^{31{\cdot}25}_{p_{11{\cdot}75}} = \frac{0{\cdot}0000102}{19{\cdot}50} = 5{\cdot}24 \cdot 10^{-7} \text{ Volt/Grad}^2$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)^{48{\cdot}50}_{p_{31{\cdot}25}} = \frac{0{\cdot}0000110}{17{\cdot}25} = 6{\cdot}38 \cdot 10^{-7} \text{ Volt/Grad}^2,$$

im Mittel also $$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p = \mathbf{5{\cdot}81 \cdot 10^{-7}} \text{ Volt/Grad}^2.$$

Die Übereinstimmung darf als recht befriedigend bezeichnet werden.

Für die Wärmetönung W'_p bei 273·1° abs. ergibt sich durch Anwendung der Helmholtzschen Gleichung

$$W'_p = 23050\, n_e \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right] \tag{5a}$$

mit $E_{273{\cdot}1} = 0{\cdot}93345$ und $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0{\cdot}0003053 \pm 0{\cdot}0000031$

[1]) Nach Landolt-Börnsteins Tabellen.

der Wert $W'_p = 46880 \pm 40$ cal.,

während v. Kohner und Winternitz 46470 cal. angeben.

Die entsprechenden thermochemisch ermittelten Werte für W'_p weichen stark voneinander ab, je nachdem man zur Berechnung den Nernstschen[1] (20700), Thomsenschen[2] (22000) oder Varetschen[3] (21500) Wert für die Wärmetönung der Reaktion $Hg + {}^1/_2\, O_2 = HgO$ verwendet. Mit Benutzung des Rothschen[4] Wertes 68380 cal. für die Bildungswärme des flüssigen Wassers erhält man beziehungsweise:

47680 cal. (Nernst), 46380 cal. (Thomsen), 46880 cal. (Varet).

Da sich aber die Berechnungen der Bildungswärme des HgO durch die drei Autoren auf sehr verschiedenartige, zum Teil nicht ganz einwandfreie Daten stützen, ist eine neuerliche Berechnung ratsam. Als die sichersten Grundlagen erscheinen folgende Daten:

1. $Hg + Br_2 = HgBr_2 + 40500$ (Nernst)[1],
2. $H_2 + Br_{2\,fl.} = 2\,HBr_{aq.} + 56760$ (Thomsen)[5],
3. $HgO + 2\,HBr_{aq.} = HgBr_2 + H_2O_{fl.} + 30800$ (Varet)[3],
4. $H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O_{fl.} + 68380$ (Roth)[4].

Aus diesen vier Werten ergibt sich die Wärmetönung der Reaktion

$$HgO + H_2 = Hg + H_2O \quad \text{zu} \quad W'_p = \mathbf{47060} \text{ cal.}$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus meinen Messungen folgenden Wert **46880** $\pm$ 40 cal.

Die Berechnung des j_K-Wertes erfolgt auf Grund der Formel:

$$\left.\begin{aligned} j_K = &- \frac{1}{4{\cdot}571} \cdot \left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p - \frac{C_{p_0}}{1{\cdot}986} \log T - \frac{1}{4{\cdot}571\,T} \int_0^T (\Sigma C_p + C_{rot})\, dT \\ &- \frac{1}{4{\cdot}571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Sigma C_p + C_{rot})\, dT - \frac{C_{p_0}}{4{\cdot}571}, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

die sich unmittelbar aus der thermodynamischen Grundformel

$$\Sigma S = \left(\frac{dA'_m}{dT}\right)$$

ergibt, wenn man für die kondensierten Reaktionskomponenten die Werte

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT + S_0,$$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 23 (1888).
[2] Th. Res. 1905, S. 311.
[3] Ann. de Chim. et de Phys. (7), **8**, 100 (1896).
[4] Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 1 (1921).
[5] Th. U. **2**, 26.

für den gasförmigen H_2 bei Atmosphärendruck:

$$S = C_{p_0} \ln T + \int_0^T \frac{C_{\text{rot}}}{T} + S_0'$$

einsetzt und Gleichung (2) berücksichtigt.

Da bei der Arbeitsleistung der Elemente zwei Äquivalentladungen übergeführt werden, ergibt sich

$$\left(\frac{\partial A_m'}{\partial T}\right)_p = 2 \cdot 23050 \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

Die Temperaturabhängigkeit der Rotationswärme des H_2 kann in einer für diesen Fall genügenden Genauigkeit durch eine Planck-Einsteinsche Funktion mit $\Theta = 430$ dargestellt werden[1]).

Das Integral in Gleichung (7) setzt sich somit zusammen aus

$$\int_0^T C_{p_{HgO}}\, dT + \int_0^T C_{\text{rot}}\, dT - \int_0^T C_{p_{Hg}}\, dT - \int_0^T C_{p_{H_2O}}\, dT,$$

das Doppelintegral aus

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{p_{HgO}}\, dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{rot}}\, dT - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{p_{Hg}}\, dT - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{p_{H_2O}}\, dT.$$

Die Werte für die Integrale und Doppelintegrale für Hg, HgO und H_2O wurden dem Miethingschen Tabellen entnommen. Dabei wurden die Werte für Hg nach den Simonschen Messungen[2]) korrigiert und mit dem Wert $C_p = 6{\cdot}65$ zwischen $T = 300°$ und $T = 330°$ durch graphische Integration bis zu dieser Temperatur extrapoliert.

Auf diese Weise ergeben sich die in Tabelle 7 angegebenen Werte und die aus ihnen berechneten Werte für j_K. Der Wert von $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ bzw. $\left(\frac{\partial A_m'}{\partial T}\right)_p$ für 273·1° wurde aus dem gemessenen Werte für 284·85° mittels

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p = 5{\cdot}12 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}$$

berechnet.

Der bisherige Wert von j_K entspricht der bei tiefen Temperaturen aus der Dampfdruckformel gewonnenen Integrationskonstanten j_p, da im Voranstehenden für den Wasserstoff mit $C_{p_0} = \frac{5}{2} R$ ge-

[1]) Eucken, Karwat und Fried, loc. cit., S. 14.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 279 (1923).

rechnet wurde. Arbeitet man indessen bei höheren Temperaturen, bei denen C_p den konstanten Wert $\frac{7}{2}R$ annimmt, so ist es bequemer, letzteren bei der Rechnung zu verwenden, da dann alle Glieder, in denen C_{rot} auftritt, einen konstanten Wert erhalten. Auf diese Weise tritt auch zu j_K noch ein konstantes Glied j_r hinzu, dessen numerischer Wert zu $j_{\text{rot}} = -2{\cdot}595 \pm 0{\cdot}012$ ermittelt wurde[1]). Es folgt somit unter Berücksichtigung des Mittelwertes von j_K (Tabelle 7) als Endergebnis: $j_K + j_r = j'_K = -3{\cdot}30_3$.

Tabelle 7. j_K für die Reaktion $HgO + H_2 = Hg + H_2O$.

T	$-\frac{1}{4{\cdot}571}\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p$	$\frac{C_{p_0}}{R}\log T$	$-\frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\Sigma C_p + C_{\text{rot}})\,dT$				$-\frac{1}{4{\cdot}571\,T}\int_0^T (\Sigma C_p + C_{\text{rot}})\,dT - \frac{C_{p_0}}{4{\cdot}571}$				j_K
			H_2rot	HgO	H_2O	Hg	H_2ges.	HgO	H_2O	Hg	
273·1	+3·08	−6·09	−0·10	−1·84	+0·96	+2·21	−1·27	−1·53	+2·20	+1·66	−0·72
284·85	+3·02	−6·14	−0·11	−1·90	+1·06	+2·27	−1·27	−1·56	+2·27	+1·65	−0·70
304·35	+2·91	−6·21	−0·12	−2·01	+1·20	+2·39	−1·28	−1·61	+2·38	+1·64	−0·71
321·60	+2·80	−6·27	−0·13	−2·10	+1·34	+2·48	−1·29	−1·65	+2·47	+1·63	−0·70
			$\Delta j_{K_1} = \pm 0{\cdot}04$				$\Delta j_{K_2} = \pm 0{\cdot}07$			Mittel:	−0·70

Der mittlere Fehler von j_K bzw. j'_K setzt sich zusammen aus dem mittleren Fehler des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p$ (im folgenden mit Δj_{K_1} bezeichnet), der sich aus Tabelle 7 zu $\pm 0{\cdot}04$ ergibt, und aus dem mittleren Fehler der Molwärmen (Δj_{K_2}). Um diesen zu berechnen, wurde ein Fehler in den Molwärmen der Kondensate von 1%, in C_{rot} von 10% angenommen. Es ergibt sich daher für die in die Rechnung eingehenden Grössen ein Fehler von 1% des Ausdrucks

$$\frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p\,dT + \frac{1}{4{\cdot}571\,T}\int_0^T C_p\,dT$$

bzw. 10% des Ausdrucks

$$\frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{\text{rot}}\,dT + \frac{1}{4{\cdot}571\,T}\int_0^T C_{\text{rot}}\,dT.$$

[1]) Eucken, Karwat und Fried, loc. cit., S. 13f.

Die Rechnung ergibt $\Delta j_{K_2} = \pm 0.07$. Für j'_K kommt noch der Fehler von j_{rot} dazu, so dass sich für den mittleren Fehler von j'_K ($\Delta j'_K$) der Wert ± 0.09 ergibt.

Vergleicht man den gefundenen Wert von j'_K

$$\mathbf{j'_K = -3.21 \text{ bis } -3.39}$$

mit dem aus der Dampfdruckformel folgenden Werte

$$\mathbf{j_{p_{H_2}} = -3.655 \text{ bis } -3.715,}$$

so erkennt man, dass die vorhandene Diskrepanz nicht nur in demselben Sinne liegt und von derselben Grössenordnung ist, wie die Abweichungen, die Eucken und Fried bei den meisten anderen Gleichgewichten gefunden haben, sondern es wird auch der von Eucken und Fried[1]) in Analogie zu den übrigen Beispielen als wahrscheinlich anzusehende Wert, nämlich $j'_K = -3.38_5$ recht befriedigend bestätigt.

b) Die Reaktion $PbO + H_2 = Pb + H_2O$.

Aus den Mittelwerten der EMK des $Hg \mid HgO \mid PbO \mid Pb$-Elements und des-$Hg \mid HgO \mid H_2$-Elements ergibt sich die EMK des $Pb \mid PbO \mid H_2$-Elements zu

$$E_{273\cdot1} = 0.93345 - 0.67305 = 0.26040 \text{ Volt.}$$

Für $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ folgt der Wert -0.0003653 ± 0.000051. Daraus berechnet sich für die Reaktion $PbO + H_2 = Pb + H_2O$ eine Wärmetönung

$$\mathbf{W'_p = 16603 \pm 87 \text{ cal.}}$$

Zum Vergleich liegt einerseits die von Günther[2]) teils aus elektrochemischen, teils aus thermochemischen Daten berechnete Bildungswärme des PbO (52900 cal.) vor, andererseits der analoge Wert von Thomsen (50300 cal.)[3]), der aus einer Anzahl kalorimetrischer Bestimmungen gewonnen ist. Durch Kombination dieser Werte mit dem Rothschen[4]) Wert der Wasserbildung (68380) erhält man

15480 cal. (Günther) bzw. 18080 cal. (Thomsen)[5]).

[1]) Loc. cit., S. 66, letzte Spalte der Tabelle.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 197 (1917).

[3]) Th. U. **3**, 329.

[4]) Loc. cit.

[5]) Im Physik.-chem. Institut der Techn. Hochschule, Breslau, hat Herr H. Werth in einer unveröffentlichten Arbeit eine Methode ausgearbeitet, um die Bildungswärme des PbO direkt zu bestimmen. Er leitete über stark gerührtes Pb-Amalgam einen langsamen O_2-Strom, mass die Temperaturerhöhung in einem Wasserkalorimeter und die

Mit Rücksicht auf die Schwankungen der Absolutwerte der EMK kann die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnet werden.

Die Berechnung der j_K- bzw. j'_K-Werte für diese Reaktion gestaltet sich ganz ebenso wie für die obige. Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p$ wurde wie oben erwähnt aus den $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$-Werten des $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$-Elements und dem mittleren $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$-Werte des $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid PbO \mid Pb$-Elements berechnet. Der Wert für 273·1° wurde aus dem Werte für 284·85° mittels eines $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p$-Wertes extrapoliert, der sich aus den Molwärmen nach Gleichung (6a) ergab:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{11{\cdot}48 + 6{\cdot}90 - 6{\cdot}41 - 18{\cdot}00}{302{\cdot}1 \cdot 46100} = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-7}\ \text{Volt/Grad}^2.$$

Die Molwärmen wurden, wie oben, aus den Miethingschen Tabellen entnommen. Sämtliche Werte sind in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8. j_K für die Reaktion $PbO + H_2 = Pb + H_2O$.

T	$\frac{1}{4{\cdot}571}\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p$	$\frac{C_{p_0}}{R}\log T$	$-\frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\Sigma C_p + C_{\text{rot}})\,dT$				$-\frac{1}{4{\cdot}571\,T}\int_0^T (\Sigma C_p + C_{\text{rot}})\,dT - \frac{C_{p_0}}{4{\cdot}571}$				j_K
			H_2rot	PbO	H_2O	Pb	H_2ges.	PbO	H_2O	Pb	
273·1	+3·69	−6·09	−0·10	−1·89	+0·96	+2·10	−1·27	−1·62	+2·20	+1·19	−0·8
284·85	+3·64	−6·14	−0·11	−1·96	+1·06	+2·14	−1·27	−1·65	+2·27	+1·20	−0·8
304·35	+3·53	−6·21	−0·12	−2·07	+1·20	+2·23	−1·28	−1·71	+2·38	+1·21	−0·8
321·60	+3·42	−6·27	−0·13	−2·17	+1·34	+2·28	−1·29	−1·76	+2·47	+1·22	−0·8
			$\Delta j_{K_1} = \pm 0{\cdot}06$				$\Delta j_{K_2} = \pm 0{\cdot}07$			Mittel:	−0·8

Aus dem Mittelwert von j_K ergibt sich entsprechend für j'_K:

$$j'_K = -3{\cdot}44.$$

Die grössere Ungenauigkeit der $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$-Werte und die Nichtberücksichtigung von $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p$ hat natürlich etwas grössere Schwankungen der j_K bzw. j'_K-Werte zur Folge.

Menge des gebildeten PbO durch Wägung in N_2-Atmosphäre. Er fand unter Berücksichtigung der Amalgamierungwärme als Mittelwert 52720 ± 500 cal., woraus sich ein W'_p-Wert von 15660 cal. ergibt. Da es sich bei den Werthschen Messungen um keine Präzisionsmethode handelt, ist der guten Übereinstimmung mit den Günther schen Werten kein allzugrosses Gewicht beizumessen.

Δj_{K_1} rechnet sich aus den $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$-Werten zu $\pm 0{\cdot}06$, Δj_{K_2} wird unter den gleichen Annahmen wie oben zu $\pm 0{\cdot}07$ gefunden. Mit dem Fehler von j_{rot} ergibt sich also ein Gesamtfehler von $\pm 0{\cdot}10$ für j'_K.

Das Resultat

$$j'_K = -3{\cdot}34 \text{ bis } -3{\cdot}54 \text{ gegenüber } j_{p_{H_2}} = -3{\cdot}655 \text{ bis } -3{\cdot}715$$

ist praktisch das gleiche wie bei dem Element $Hg \mid HgO$. Die Fehlerbereiche der j'_K-Werte für die beiden Reaktionen überdecken sich einerseits, andererseits erreichen sie nicht den Fehlerbereich von $j_{p_{H_2}}$. Es ist also durch beide Resultate die Wahrscheinlichkeit weiter gesteigert, dass eine Anzahl von Stoffen tatsächlich eine endliche Nullpunktsentropie besitzt.

c) **Die Reaktion** $Ag_2O + H_2 = 2\,Ag + H_2O$.

Bezüglich der Wärmetönung dieser Reaktion lässt sich mit Rücksicht auf den wenig definierten Zustand der Reaktionsteilnehmer nichts bestimmtes aussagen[1]). Ausserdem ist eine thermodynamische Auswertung zur Zeit überhaupt noch nicht möglich, da für die Molwärmen von Ag_2O keinerlei Messungen vorliegen. Ob es sich lohnt, solche anzustellen, muss im Hinblick auf die bei dieser Reaktion gemachten Erfahrungen zum mindesten sehr zweifelhaft erscheinen. Denn selbst, wenn man die Messungen der Molwärme mit dem für die Elemente verwendeten Ag_2O-Material ausführt, ist es noch immer fraglich, ob die Genauigkeit der $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$-Messungen für eine theoretische Verwertung ausreicht. Zur Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems wird man diese Reaktion wohl schwerlich jemals verwenden können.

VIII. Zusammenfassung.

Das bereits von Brönsted gemessene galvanische Element

$$Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2\,(Pt)$$

wird mit möglichster Sorgfalt aufs Neue untersucht. Für den Temperaturkoeffizienten der EMK wird in genügender Übereinstimmung mit Brönsted nach Reduktion der Messungsergebnisse auf eine unendlich verdünnte Lösung bei 0° C der Wert $-0{\cdot}0003053$ Volt pro

[1]) Eine Berechnung und der Vergleich mit den thermochemischen Daten ergab so starke Abweichungen, dass es zweifelhaft erscheint, ob diese Resultate überhaupt vergleichbar sind.

Grad gefunden. Der Wert für $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p$ ergibt sich in guter Übereinstimmung mit der Differenz der Molwärmen zu $5{\cdot}81 \cdot 10^{-7}$ Volt/Grad^2.

Die Reaktion $PbO + H_2 = Pb + H_2O$ wird im Elemente

$$Hg \mid HgO \mid NaOH \mid PbO \mid Pb$$

untersucht. Es ergibt sich bei 0° C ein Temperaturkoeffizient der EMK des $Pb \mid PbO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$-Elements von $-0{\cdot}0003653$ Volt pro Grad.

Es wird der Versuch gemacht, die Reaktion $Ag_2O + H_2 = 2\,Ag + H_2O$ im Elemente $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid HgO \mid Hg$ zu untersuchen. Die durch grosse Schwankungen erschwerten Messungen ergeben einen Temperaturkoeffizienten der EMK des $Ag \mid Ag_2O \mid NaOH \mid H_2(Pt)$-Elements von der Grössenordnung $-0{\cdot}0001$ Volt pro Grad.

Die Wärmetönung W'_p der Reaktion $HgO + H_2 = Hg + H_2O$ ergibt sich aus den Messungen zu 46880 cal., die der Reaktion $PbO + H_2 = Pb + H_2O$ zu 16603 cal.

Die Temperaturkoeffizienten des $Hg \mid HgO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$- und des $Pb \mid PbO \mid NaOH \mid H_2(Pt)$-Elements werden zur thermodynamischen Berechnung der j'_K-Werte der beiden Reaktionen verwendet. Es ergeben sich für j'_K die Werte $-3{\cdot}30_3$ bzw. $-3{\cdot}44$, die von dem von Nernstschen Wärmesatz geforderten Wert $(-3{\cdot}7)$ merklich verschieden sind, dagegen den von Eucken und Fried auf Grund der Annahme des Vorhandenseins einer Nullpunktsentropie als wahrscheinlich bezeichneten Wert $(= -3{\cdot}38_5)$ gut bestätigen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Eucken für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Leitfähigkeitsmessungen in Aceton[1].

Von

P. Walden, H. Ulich und G. Busch.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 8. 26.)

In Fortführung der früheren in unserem Institut ausgeführten Experimentalarbeiten[2], die sich eine exakt-quantitative Aufklärung des Leitfähigkeitsverhaltens von Elektrolytlösungen zum Ziel setzten, unternahmen wir eine Untersuchung von Acetonlösungen, über die hier berichtet werden soll.

Wir haben im Aceton ein Lösungsmittel vor uns, das, verglichen mit den bisher am genauesten untersuchten Flüssigkeiten, nämlich Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schon nach den früheren, zahlenmässig nicht sehr exakten Kenntnissen sehr merkwürdige Unterschiede aufweist, die es aber mit einer umfangreichen Gruppe anderer organischer Solventien gemeinsam zu haben scheint.

Um diese Unterschiede an dem schon früher bekannten Material nachzuweisen, greifen wir einige Λ-Werte bei $v = 100$ Liter/Mol,

Tabelle 1. Ältere Messungen bei $t = 25°$, $v = 100$ Liter.

Salz	Λ_{100}^{25} in		
	Wasser	Äthylalkohol	Aceton
$LiCl$	109	25	8
$LiBr$	112	27	35
LiJ	109	30	99
$LiNO_3$ . . .	103	30	21
KJ	142	34	112
$AgNO_3$ . . .	125	22	11
Na-Salicylat	78	20	11
$N(C_2H_5)_4J$. .	99	32	114

[1] Zum Teil nach der Dissertation von G. Busch, Rostock 1926.

[2] Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 49 (1923); Walden, Ulich und Laun, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 275 (1925).

$t = 25°$ C heraus und stellen die drei Lösungsmittel Wasser, Äthylalkohol und Aceton einander gegenüber[1]). (Die Zahlen besitzen zum Teil nur approximative Bedeutung.)

Man sieht, dass in Aceton die Werte viel mannigfaltiger sind als in den beiden anderen Medien. Verhalten sich doch die Extremwerte unserer Tabellen in Aceton wie 1 : 14, in Wasser wie 1 : 1·8, in Äthylalkohol wie 1 : 1·7. Noch auffälliger tritt uns diese Sonderheit der Acetonlösungen in folgender Tabelle entgegen, die einen Auszug aus noch nicht veröffentlichten älteren Messungen P. Waldens[2]) darstellt. Es handelt sich um Λ-Werte substituierter Ammoniumsalze in einem mittleren Konzentrationsgebiet. Nach allen früheren Erfahrungen sind diese Stoffe als ebenso typische Elektrolyte anzusehen, wie z. B. die oben (Tabelle 1) zusammengestellten.

Tabelle 2. Λ_v-Werte in Aceton bei 25°.

Salz $v =$	20	40	50	80	100	160	200	320	400	640	800
NH_4J	—	—	—	—	60·0	—	76·4	—	95·2	—	116·0
$N(C_5H_{11})_4J$	—	—	—	—	95·86	—	111·16	—	125·0	—	136·88
$HN(C_2H_5)_3J$	20·0	25·6	—	33·0	35·4	42·5	—	54·3	—	68·7	—
$HN(C_2H_5)_3Br$ . . .	—	—	—	4·62	5·00	6·11	—	8·19	—	11·20	—
$HN(C_2H_5)_3Cl$. . . .	—	—	—	—	1·74	—	2·18	—	2·94	—	3·91
$H_2N(C_2H_5)_2J$. . . .	19·5	23·2	—	28·8	30·8	36·9	—	47·8	—	62·1	—
$H_2N(C_2H_5)_2Cl$ . . .	—	—	—	—	3·79	—	4·71	—	5·84	—	6·20
$H_3N(C_2H_5)J$	—	—	—	—	47·6	—	61·7	—	79.1	—	100·0
$H_3N(C_2H_5)Br$ . . .	—	—	—	—	14·0	—	18·3	—	23·8	—	31·6
$HN(C_6H_5)(CH_3)_2J$.	12·8	16·5	—	20·8	22·1	26·1	—	32·7	—	—	—
$HN(C_6H_5)(CH_3)_2Br$	1·61	1·89	2·03	—	2·59	—	3·44	—	—	—	—
$HN(C_6H_5)(CH_3)_2Cl$	1·25	1·36	—	1·55	—	—	—	—	—	—	—
$HN(C_5H_{11})_3J$. . . .	—	24·1	—	31·3	33·7	41·0	—	54·1	—	70·7	—
$HN(C_5H_{11})_3Br$ . . .	2·81	3·46	—	4·50	4·89	6·07	—	8·32	—	—	—
$HN(C_5H_{11})_3Cl$ . . .	1·37	1·53	—	1·81	—	—	—	—	—	—	—
$HN(C_5H_{11})_3F$ . . .	4·39	4·26	—	4·34	4·40	4·62	—	5·06	—	—	—
$HN(C_5H_{11})_3CNS$. .	—	—	16·3	—	22·4	—	31·0	—	43·0	—	—
$HN(C_5H_{11})_3$-Pikrat.	—	—	33·4	—	44·3	—	59·0	—	78·5	—	98·9

Als merkwürdige Gesetzmässigkeit zeigt Tabelle 2 eine Abstufung der Λ-Werte in Aceton in der Reihenfolge Jodid > Bromid > Chlorid,

[1]) Zahlen aus Walden, Leitvermögen der Lösungen, Teil II. Daselbst sind auch die Literaturangaben über die früheren recht zahlreichen, aber leider oft widerspruchsvollen Messungen verschiedener Forscher angeführt.

[2]) Aus den Jahren 1912/1913.

wie sie auch schon in Tabelle 1 beim *Li* auftrat. Folgende Zusammenstellung von $\Lambda_{100}^{25°}$-Werten zeigt dies deutlicher und macht zugleich auf den Einfluss des verschiedenen Alkylierungsgrades der Ammoniumsalze aufmerksam:

Kation	*J*	*Br*	*Cl*
Li	99	35	8
$N(C_2H_5)_4$	112·6	—	—
$HN(C_2H_5)_3$ . . .	35·4	5·00	1·74
$H_2N(C_2H_5)_2$. . .	30·8	—	3·79
$H_3N(C_2H_5)$ . . .	47·6	14·0	—
H_4N.	60·0	—	—

Hier ist auch der Wert für $N(C_2H_5)_4J$ mit aufgenommen, der Waldens älteren Messungen (1905) entstammt (siehe auch weiter unten, Tabelle 5). Er diene als Beispiel für die allgemeine Regel, dass die tetraalkylierten Ammoniumsalze in Aceton und den verwandten Solventien den schwächer alkylierten als Elektrolyte weit überlegen sind.

Die Messungen an Triamylammoniumsalzen (Tabelle 2) zeigen ferner, dass die Leitfähigkeit des Pikrats noch grösser ist als die des Jodids, während das Rhodanid diesem etwas nachsteht. Demgegenüber sind in Wasser solche Abstufungen zwischen den Halogeniden nicht bekannt, und Bredigs Messungen an substituierten Ammoniumchloriden zeigen, dass deren Leitfähigkeiten mit denjenigen anderer Salze durchaus vergleichbar sind. Dass diese Anomalie auch in Äthylalkohol nicht besteht, mögen folgende Zahlen veranschaulichen:

Salz	$\Lambda_{100}^{25°}$ in	
	Äthylalkohol	Aceton
NH_4J	28	60
$N(C_2H_5)_4J$	31·9	112·6
$H_2N(C_2H_5)_2Cl$ . .	25·2	3·8
$H_3N(C_4H_9)Cl$ . .	25·1	—
$H_3N(C_2H_5)Br$ . .	28	14

Diese Zusammenstellung ist deshalb besonders instruktiv, weil es sich hier um den Vergleich zweier Lösungsmittel handelt, die sich hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante ganz nahe stehen ($\varepsilon = 24$ bzw. 21 bei 25°); sie beweist also, dass diese wichtige Grösse allein zur elektrochemischen Charakterisierung der Medien noch nicht genügt.

Walden hat auf diese Differenzierung der Leitfähigkeitswerte von sich sonst ganz ähnlich verhaltenden Salzen in vielen nichthydroxylhaltigen Medien schon zusammenfassend hingewiesen[1]) und von einer verschiedenen „Stärke" der Salze gesprochen, ganz ähnlich, wie dies für Säuren schon längst geläufig ist. Die weitere Diskussion dieses Phänomens werde jedoch zunächst verschoben. Der bisherige Überblick sollte nur dazu dienen, zu verdeutlichen, von welchem besonderen Interesse neue präzise Leitfähigkeitsmessungen in Acetonlösungen sein müssen, und dass es sich bei unserer Untersuchung um die erste umfangreiche und ins einzelne gehende Bearbeitung eines neuen Zweiggebietes handelt, das von der Gruppe der bisher eingehend erforschten Elektrolytlösungen in mancher Hinsicht durchaus verschieden ist.

Um klaren Einblick zu erlangen und den Anschluss an die sonst bekannten und gewohnten Verhältnisse herzustellen, erschien es erforderlich, Messungen im Gebiet höchster Verdünnungen vorzunehmen, denen vorliegende Arbeit speziell gewidmet ist. Derselbe Grund liess auch Messungen in einem grösseren Temperaturintervall erwünscht erscheinen, was sich ja auch schon bei den genannten früheren Experimentaluntersuchungen in Wasser und den Alkoholen als besonders aufschlussreich erwiesen hatte.

Im nachstehenden wird zunächst die Apparatur und das Verfahren beschrieben, dann folgen die experimentellen Resultate unserer Messungen. Der dritte Teil bringt schliesslich die Besprechung und Auswertung der Messergebnisse.

I. Apparatur und Verfahren.

Messmethode.

Die Widerstandsbestimmungen wurden nach der Methode von Kohlrausch mit den von Ulich[2]) angegebenen Verbesserungen ausgeführt. Da an der dort beschriebenen Schaltung nichts wesentliches verändert wurde, braucht hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden[3]). Kurz angeführt seien nur einige mit der Apparatur vor-

[1]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. Leipzig 1924, Kap. IV A, S. 88 bis 94.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 377 (1925).

[3]) Bei zwei neueren Apparaturen der gleichen Art, die inzwischen bei uns in Betrieb genommen wurden, machten wir selbstverständlich von den Hilfsmitteln Gebrauch, die die Rundfunktechnik jetzt allerorten zur Verfügung stellt: Oxydröhren, Rückkoppelungsspulen usw. Die Einrichtung wird dadurch sehr vereinfacht und der Erfolg er-

genommene Prüfungen, die den experimentellen Beweis liefern, dass die schädlichen Wirkungen auftretender kondensatorischer Ladungen bei dieser Anordnung vollständig beseitigt sind und sie fehlerfreie Messung von Elektrolytwiderständen bis weit über 100000 Ohm hinaus mit beträchtlicher Genauigkeit ermöglicht.

1. Ein Rheostat wurde mit einem anderen bekannten Widerstande in der Wheatstoneschen Brückenschaltung verglichen, und zwar zunächst mit Gleichstrom, sodann mit Wechselstrom, wobei dem einen Widerstande zuerst keine Kapazität, darauf ein Blockkondensator (1000 cm) parallel gelegt wurde, der dann in dem anderen Brückenzweige mittels eines Drehkondensators kompensiert wurde. Die Versuchsergebnisse seien hier angeführt. In Spalte 1 sind die mit Gleichstrom gemessenen Werte angegeben, in 2 und 3 die Messwerte, die mit Wechselstrom ohne bzw. mit parallel gelegtem Blockkondensator erhalten wurden. Werte in Ohm:

Gleichstrom	Wechselstrom ohne Kapazität	Wechselstrom mit Kapazität
19988	19985	19986
29981	29992	29989
40064	40058	40072

Wie man sieht, stimmen die Zahlen innerhalb $^1/_3\,^0/_{00}$ überein (dies entspricht der Ablesegenauigkeit auf der Brücke).

2. Proben der gleichen Salzlösungen wurden gleichzeitig in einem Gefäss mit kleiner (0·1191) und in einem mit grosser (4·921) Zellkonstante auf ihr Leitvermögen untersucht. Es ergab sich in den beiden Gefässen mit so sehr verschiedenen Zellkonstanten (Verhältnis etwa 1 : 41) eine genaue Übereinstimmung, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Obgleich in allen Fällen sehr verschiedene Kompensationskapazitäten anzuwenden waren, wurden trotzdem überall praktisch gleiche

leichtert. Ungünstigenfalls wird einiges Probieren, eventuell ein Umtausch der Röhre oder Selbstinduktion, stets zum Ziele führen. Zweierlei sei noch bemerkt: 1. Verwendet man städtische Gleichspannung im Anodenkreis (eventuell, bei Oxydröhren, ein Bruchteil der Netzspannung von hintereinandergeschalteten Glühbirnen abgezweigt), so ist es gut, zur Beseitigung der Netzgeräusche einen Drosselsatz einzuschalten. 2. Auch bei Verwendung der von Ulich beschriebenen Apparatur bediene man sich in der Brücke nur sogenannter „kapazitätsfreier" Rheostaten, da bei anderen so hohe Kapazitäten auftreten können, dass man mit Drehkondensatoren zur Kompensation nicht auskommt, wodurch das Arbeiten sehr unbequem wird.

Nr. der Lösung	Zellkonstante C (in cm^{-1})	Gemessener Widerstand im Gefäss W (in Ohm)	$\frac{C}{W} = x$	Differenz ‰
1	0·1191	236·4	$5{\cdot}038 \cdot 10^{-4}$	+0·8
	4·921	9759	$5{\cdot}042 \cdot 10^{-4}$	
2	0·1191	1103	$1{\cdot}0798 \cdot 10^{-4}$	−0·3
	4·921	45580	$1{\cdot}0795 \cdot 10^{-4}$	
3	0·1191	3573	$3{\cdot}333 \cdot 10^{-5}$	+0·3
	4·921	147600	$3{\cdot}334 \cdot 10^{-5}$	

Resultate erhalten. Es ist höchst bemerkenswert, dass auch Elektrolytwiderstände von ~150000 Ohm (Nr. 3) richtig gemessen werden konnten.

Durch diese Versuche ist wohl hinreichend bewiesen, dass in unserer Apparatur die in einem Brückenzweige auftretenden Kapazitäten durch variable Kondensatoren vollkommen unschädlich gemacht werden können. Durch Zuschaltung eines Drehkondensators zu einem der Brückenzweige wurde eine solche Schärfe des Minimums erzielt, wie sie mit den früheren Apparaten selbst unter günstigsten Umständen nicht zu erreichen war. Bei Widerständen von etwa 1000000 Ohm war das Minimum auf etwa $^1/_{10}$ mm scharf einzugrenzen.

Die als Vergleichswiderstände verwandten Rheostaten von zusammen 121000 Ohm wurden mit von der Physik.-Techn. Reichsanstalt geeichten Normalwiderständen verglichen und ihre Fehler berücksichtigt.

Um die Unsymmetrie des verwendeten Telephons unschädlich zu machen, die bei sehr grossen Widerständen merkbar war, wurden bei derartigen Messungen die beiden Pole des Telephons kommutiert und aus den beiden Einstellungen das Mittel genommen, was man ja ohne Mühe ausführen kann, wenn man von den Brückenenden zwei Drähte zu einer Steckdose fest verlegt und die Drähte zum Telephon an dem zugehörigen Stecker festmacht.

Auf der Brücke mit gestrecktem Platin—Iridium-Brückendraht war eine Ablesung auf annähernd $^1/_{10}$ mm $= {}^1/_{10000}$ der Länge möglich. Die Kalibrierung des Brückendrahtes geschah nach Kohlrausch-Holborn[1]). Da sich aber infolge ungleichmässiger Wärmebestrahlung (z. B. bei künstlichem Licht, von der Hand des Experimentators usw.) etwas schwankende Werte ergaben, wurden die durch die Eichung ermittelten Werte möglichst selten benutzt. Vielmehr wurden, wenn die Einstellwerte zwischen 400 und 600 lagen, Widerstand und Leitfähigkeitsgefäss bei jeder Messung kommutiert und die Einstellwerte auf 500·0 als Brückenmitte umgerechnet[2]). Das Kommutieren kann man in einfachster Weise bewerkstelligen, wenn man die Anschlüsse an die Brückendrähte in einen Steckkontakt endigen lässt und an dem zugehörigen Stecker die Drähte zum Gefäss und zum Widerstand festmacht. Auf gute Isolierung ist bei derartigen Schaltungen natürlich ganz besonders zu achten.

---

[1]) Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1916, S. 48.

[2]) Über die Umrechnung siehe Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. Leipzig und Berlin 1923, 14. Aufl., S. 516.

Das Leitfähigkeitsgefäss.

Das Leitfähigkeitsgefäss, in dem die Acetonlösungen gemessen wurden, hatte ungefähr dieselbe Form, wie sie Walden, Ulich und Laun[1]) für ihre Messungen in alkoholischen Lösungen verwendet hatten. Die aus starkem Blech hergestellten, an starke Drähte angeschweissten Platinelektroden standen senkrecht und wurden von zwei die Stromzuführung enthaltenden Glasröhren getragen. Sie waren ganz schwach platiniert. Bei der Bestimmung der Zellkonstante, wozu $^1/_{500}$ bis $^1/_{2000}$ norm. *KCl*-Lösungen dienten (hergestellt mit Leitfähigkeitswasser von $\varkappa_{18} = 0{\cdot}4 - 0{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}cm^{-1}), machte sich die Löslichkeit des Glases störend geltend. Die Eichung des Gefässes blieb eine schwierige Operation, die schnell durchgeführt werden musste. Gegen Aceton verhielt sich das Glas aber völlig resistent. Die Zellkonstante wurde bei 18° zu 0·1191 bestimmt, unter Zugrundelegung von Kohlrauschs Leitfähigkeitswerten für *KCl*-Lösungen. Da die Änderung derselben mit der Temperatur durch Ausdehnung des Glases und der Elektroden sich grossenteils kompensierte[2]), so wurde auch bei 0°, 25° und 50° der bei 18° gefundene Wert in Rechnung gesetzt.

Meistens wurden fünf Verdünnungen durch stufenweises Konzentrieren hintereinander gemessen. Die Durchmischung der Lösung geschah nach Umkippen des Gefässes in dem oberen Teil desselben, der für eine gründliche Durchmischung gross genug war. Nach mehrmaligem Schütteln mit Aceton und zweimaligem Ausspülen mit Leitfähigkeitsaceton war das Gefäss meistens genügend rein. Getrocknet wurde es bei etwas erhöhter Temperatur.

Temperaturbäder.

Da es in unserer Absicht lag, die Messungen bei verschiedenen, möglichst weit auseinanderliegenden Temperaturen auszuführen, wurden als Messtemperaturen in Aceton 0°, 25° und 50° gewählt. Die Messungen bei 0° wurden in einem Eisbade gemacht. Ein Rührer im Eisbrei sorgte für eine konstante Temperatur. Bei 25° wurde in einem Thermostaten mit selbsttätigem Rührwerk und Thermoregulator gemessen. Die Temperatur $t = 50°$ wurde ebenfalls in einem Wasserthermostaten eingestellt, in dem aber das Wasser zur Vermeidung des Verdampfens und des damit verbundenen starken Wärmeverlustes mit einer Schicht von flüssigem Paraffin bedeckt war. Die Temperaturschwankungen betrugen, wie geeichte Thermometer zeigten, höchstens 0·01°. Jede Acetonlösung wurde zuerst bei 25°, dann bei 0°, 50° und schliesslich zur Kontrolle noch einmal bei 25° gemessen. In allen Fällen ergab sich bei der Kontrollmessung (nach Umschütteln der Lösung, um an den Gefässwänden kondensiertes Aceton aufzunehmen) die gleiche Leitfähigkeit. Da die Schliffe des Gefässes dicht schlossen, brachten die Temperaturwechsel keine Aufnahme unreiner Aussenluft oder Acetonverlust mit sich.

Das Lösungsmittel.

Da hauptsächlich grosse Verdünnungen, d. h. Lösungen von geringem spezifischen Leitvermögen gemessen werden sollten, so war es eine der wichtigsten Aufgaben der Arbeit, ein Lösungsmittel mit möglichst geringem Eigenleitvermögen zu gewinnen. Das verwendete, aus

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 278 (1924).

[2]) Die Änderung der Zellkonstante wurde rechnerisch unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases sowie des Platins ermittelt. Die Rechnung ergab $C_{50°} = C_{18°} \cdot 0{\cdot}9998$.

der Bisulfitverbindung hergestellte Aceton stammte von der Firma Kahlbaum. Es wurde zunächst einer Destillation unterworfen; nur die mittlere Fraktion gelangte zur weiteren Reinigung und Trocknung. Mit dem als Trocknungsmittel oft gebrauchten wasserfreien Kupfersulfat konnte im günstigsten Falle eine Leitfähigkeit von $\varkappa_{25} = 1 \cdot 10^{-7}$ reziproken Ohm erhalten werden. Besser wirkte gereinigtes und entwässertes Kaliumkarbonat. Das Aceton wurde etwa 4 Wochen über geglühter Pottasche aufbewahrt; während dieser Zeit wurde es täglich einige Male kräftig durchgeschüttelt, um eine bessere Trockenwirkung zu erzielen. Das getrocknete Produkt gelangte dann in einen Destillierkolben, der durch einen hohen Aufsatz mit dem Kühler verbunden war. Alle drei Teile des Destillierapparates waren durch Glasschliffe luftdicht verbunden. Um das Aceton möglichst vor Lichteinwirkungen zu schützen, war die ganze Apparatur mit einem schwarzen Lack überzogen[1]). Das Präparat wurde nun etwa 2 Stunden unter Durchleiten CO_2- und NH_3-freier und P_2O_5-trockener Luft auf etwa 40° gehalten; dann wurde es ohne Durchlüften langsam abdestilliert. Je langsamer die Destillation vor sich ging, ein desto besseres Lösungsmittel wurde erhalten. Die Destillationsgeschwindigkeit war durchschnittlich derart geregelt, dass in etwa 6 bis 8 Stunden $1^1/_4$ Liter Aceton überdestillierten. 0·5 Liter waren hiervon Vor- und Nachlauf. Auf diese Weise konnte ein Solvens erhalten werden, dessen Leitfähigkeit bei 25° $0{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$ betrug.

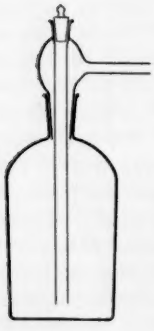


Fig. 1.

Die Aufbewahrungsgefässe, in denen das Destillat aufgefangen wurde, waren Flaschen von 500 cm^3 Inhalt aus braunem Glase, die durch einen Glasstopfen verschlossen waren. Durch den Glasstopfen ging ein weites, bis auf den Boden reichendes Glasrohr, in das das Kühlrohr durch einen mit Stanniol umhüllten Kork luftdicht eingesetzt wurde. Ferner stellte ein Ansatzrohr durch ein Natronkalk-Chloralcalciumrohr hindurch die Verbindung mit der Aussenluft her (siehe Fig. 1). Nach beendeter Destillation wurde das Glasrohr mit einem Glasstopfen verschlossen, ebenso wurde das angebrachte Natronkalk-Chlorcalciumrohr bei Nichtbenutzung geschlossen gehalten. Die Entnahme aus diesem Gefäss geschah mit Pipetten, die in das Glasrohr eingeführt wurden. Verunreinigungen des Lösungsmittels durch Feuchtigkeit oder Kohlensäure waren bei dieser Anordnung aufs äusserste eingeschränkt. Da sich derartige Flaschen zur Aufbewahrung sehr reiner nichtwässeriger Lösungsmittel hervorragend be-

[1]) Nach Angaben in der Literatur soll das Aceton im Lichte seine Leitfähigkeit ändern. Ob dies auch für so reine bzw. trockene Präparate gilt, wie das unserige, namentlich bei Ausschluss unreiner Luft, möchten wir dahingestellt sein lassen. Wir machten jedenfalls keine derartige Erfahrung.

währen, hielten wir eine genaue Beschreibung für wünschenswert, die auch durch eine Abbildung (Fig. 1) unterstützt sei. Erwähnt sei noch, dass stets mit Hilfe evakuierter Saugflaschen unter Zwischenschaltung von Absorptionsrohren pipettiert wurde.

Vorgenommene Dichtemessungen des Lösungsmittels ergaben folgende Werte:

$$d_0 = 0.8140$$
$$d_{25} = 0.7862$$
$$d_{50} = 0.7575.$$

Bei 0° besteht gute Übereinstimmung mit den Messungen von Archibald und Ure[1]), die den Wert 0.8140 angeben. Bei 25° hat der von uns gefundene Wert Anschluss an die Messungen von McElroy[2]), der 0.7863 gefunden hat.

Die Refraktion des Acetons betrug bei:

$$t = 17° \quad n_D = 1.3603$$
$$t = 18° \quad n_D = 1.3599$$
$$t = 20° \quad n_D = 1.3583.$$

Von der zur Herstellung der Lösungen in das Messgefäss hineinpipettierten Menge des Lösungsmittels wurde immer bei den drei Temperaturen die Eigenleitfähigkeit gemessen, um einen sicheren Anhaltspunkt für die jeweils anzubringende Korrektur zu haben. In folgender Tabelle sind einige der gemessenen $\varkappa$-Werte für die drei Temperaturen und die zugehörigen Quotienten $\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_0}$ und $\frac{\varkappa_{50}}{\varkappa_{25}}$ verzeichnet.

Tabelle 3. Eigenleitfähigkeit des Acetons.

$\varkappa_0 \cdot 10^7$	$\varkappa_{25} \cdot 10^7$	$\varkappa_{50} \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_0}$	$\frac{\varkappa_{50}}{\varkappa_{25}}$
0.575	0.685	0.804	1.19	1.17
0.596	0.703	0.816	1.18	1.16
0.607	0.705	0.826	1.17	1.14
0.766	0.846	0.924	1.10	1.09
0.772	0.851	0.995	1.10	1.17
0.782	0.887	0.951	1.13	1.07
1.02	1.10	1.21	1.08	1.10
2.21	2.39	2.60	1.08	1.09

Lösungen.

In geeichten Messkolben wurden zunächst Stammlösungen der betreffenden Salze hergestellt, deren Normalität zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ lag. Dann wurden in das vorher sorgfältig gesäuberte und getrocknete Leitfähigkeitsgefäss 30 bis 40 cm³ Aceton mittels geeichter Pipetten eingefüllt. Nachdem die Eigenleitfähigkeit bei den einzelnen Temperaturen bestimmt war, wurde aus der Stammlösung ein bekanntes Volumen hinzugegeben. Zur Herstellung der höchsten Verdünnungen wurden die Stammlösungen zuvor auf das 5 bis 10fache verdünnt. Alle Operationen erfolgten bei 25°. Zur Be-

[1]) Journ. Chem. Soc. **125**, I, 727 (1924).
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, **32**, 105.

rechnung der Konzentrationen bei 0° und 50° wurde der in Landolt-Börnsteins Tabellen angegebene Ausdehnungskoeffizient des reinen Acetons verwendet, was ohne merklichen Fehler erlaubt ist, da es sich immer um hohe Verdünnungen (V meist grösser als 1000 Liter/Mol) handelte. Bei der Konzentrationsberechnung wurde eingesetzt:

$$\text{Volumen } 0° = \frac{\text{Volumen } 25°}{1{\cdot}03534} \quad \text{und}$$

$$\text{Volumen } 50° = \text{Volumen } 25° \cdot 1{\cdot}03795.$$

Diese Ausdehnungskoeffizienten stimmen auch mit den auf Grund unserer Dichtemessungen berechneten gut überein (wir finden 1·0354 bzw. 1·0380).

Die Gewichte der abgewogenen Substanzmengen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Hierzu wurden die Dichten der festen Salze, soweit sie nicht aus der Literatur bekannt sind, durch Messung, hauptsächlich nach dem Schwebeverfahren bestimmt. Hierbei wurde nur auf einen solchen Grad von Genauigkeit Wert gelegt, wie er für den vorliegenden Zweck nötig war.

II. Die Messresultate.

Zur Platzersparnis verzichten wir auf eine vollständige Mitteilung aller Einzelmessungen und wollen nur für das erste Beispiel, das Tetraäthylammoniumpikrat, die unverkürzten Tabellen wiedergeben.

Unter G stehen die Bezeichnungen der Grundlösungen, aus denen die betreffenden Konzentrationen hergestellt wurden, um die Übereinstimmung der Resultate bei Verwendung verschiedener Ausgangslösungen zu zeigen. Die Salze, die zu den verschiedenen Grundlösungen Verwendung fanden, sind getrennt umkristallisiert und getrennt getrocknet, teilweise aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt worden. $\varkappa$ und Λ sind die spezifischen und Molekularleitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Wieviel die Leitfähigkeit des Lösungsmittels prozentual auf die spezifische Leitfähigkeit der Lösung ausmacht, ist in der sechsten Kolonne unter „Korr." verzeichnet. Wo diese Korrektur weniger als 0·3% betrug, ist die Angabe fortgelassen. V gibt die Verdünnung in Litern pro Mol, C die Konzentration in Molen pro Liter an. Zwecks bequemer Reproduzierbarkeit der für die Ermittlung der Endleitfähigkeit gezeichneten Kurven sind schliesslich noch in der vierten Kolonne die Werte für die zweite Wurzel aus der Konzentration angegeben.

In den späteren Tabellen sind nur die beiden Spalten „C" und „Λ" wiedergegeben und zwar auch diese nur für 25°. Für 0° und 50° verweisen wir auf Tabelle 23 „Λ-Werte bei runden Konzentrationen".

1. Tetraäthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 358·21).

$(C_2H_5)_4N.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 4.)

Das aus Merckscher wässeriger 10%iger Tetraäthylammoniumhydroxydlösung und wässeriger Pikrinsäurelösung hergestellte Salz wurde mehrmals aus Wasser und

Äthylalkohol umkristallisiert und bei 150° getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 255·7° (Walden, Ulich und Laun[1] geben 255·8°, Ries[2]) 254° an). Die Dichte des festen Salzes wurde nach dem Schwebeverfahren zu 1·4 gefunden und zur Reduktion der Wägung auf den luftleeren Raum in Rechnung gesetzt.

Tabelle 4. Tetraäthylammoniumpikrat.

G	$V \cdot 10^{-3}$	$C \cdot 10^5$	$\sqrt{C}$	$\varkappa \cdot 10^6$	Korr. in %	Λ
			$t = 0{\cdot}0°$			
a	101·9	0·9814	0·00313	1·369	4·2	139·5
a	53·35	1·874	0·00433	2·591	2·3	138·2
a	37·18	2·690	0·00519	3·683	1·6	136·9
a	29·09	3·438	0·00586	4·692	1·3	136·5
a	24·23	4·127	0·00642	5·607	1·0	135·9
c	16·33	6·124	0·00782	8·264	0·85	135·0
a	10·24	9·766	0·00988	13·09	0·45	134·0
b	8·663	11·54	0·01074	15·32	0·56	132·7
a	5·362	18·65	0·01366	24·39	—	130·8
b	4·537	22·04	0·01485	28·33	—	128·5
a	3·737	26·76	0.01636	34·28	—	128·1
b	3·161	31·64	0·01779	40·11	—	126·8
a	2·924	34·20	0·01849	43·40	—	126·9
b	2·474	40·42	0·02011	50·61	—	125·2
a	2·436	41·05	0·02026	51·56	—	125·6
d	2·406	41·56	0·02039	51·96	—	125·0
b	2·061	48·52	0·02203	60·08	—	123·8
d	1·504	66·49	0·02579	80·35	—	120·8
d	0·6014	166·3	0·04078	185·2	—	111·4
			$t = 25{\cdot}0°$			
a	105·5	0·9479	0·00308	1·660	4·2	175·1
a	55·24	1·810	0·00426	3·141	2·2	173·5
a	38·49	2·598	0·00510	4·497	1·5	173·1
a	30·12	3·320	0·00576	5·705	1·2	171·8
a	25·09	3·986	0·00631	6·826	1·0	171·3
c	16·91	5·914	0·00769	10·05	0·81	170·0
a	10·60	9·434	0·00971	15·85	0·44	168·0
b	8·969	11·15	0·01056	18·66	0·51	167·4
a	5·552	18·01	0·01342	29·65	—	164·6
b	4·697	21·29	0·01459	34·78	—	163·4
a	3·869	25·85	0·01608	41·88	—	162·0
b	3·273	30·55	0·01748	49·10	—	160·7
a	3·027	33·04	0·01818	52·84	—	159·9
b	2·561	39·05	0·01976	61·85	—	158·4
a	2·522	39·65	0·01991	62·77	—	158·3
d	2·491	40·14	0·02004	63·48	—	158·1
b	2·134	46·86	0·02165	73·35	—	156·5
d	1·557	64·23	0·02535	98·43	—	153·3
d	0·6227	160·6	0·04007	227·3	—	141·5

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 286 (1925).
[2]) Zeitschr. f. Kristallographie u. Mineralogie **55**, 493 (1920).

Tabelle 4 (Fortsetzung).

G	$V \cdot 10^{-3}$	$C \cdot 10^5$	$\sqrt{C}$	$\varkappa \cdot 10^6$	Korr. in %	Λ
			$t = 50{\cdot}0°$			
a	109·5	0·9132	0·00302	1·961	4·1	214·7
a	57·33	1·744	0·00418	3·724	2·2	213·5
a	39·95	2·503	0·00500	5·316	1·5	212·4
a	31·26	3·199	0·00566	6·766	1·2	211·5
a	26·04	3·840	0·00620	8·103	1·0	211·0
a	11·00	9·087	0·00953	18·80	0·42	206·9
b	9·310	10·74	0·01027	22·11	0·51	205·8
a	5·762	17·35	0·01317	35·11	—	202·3
b	4·876	20·51	0·01432	41·23	—	201·0
a	4·016	24·90	0·01578	49·61	—	199·2
b	3·397	29·44	0·01716	58·11	—	197·4
a	3·142	31·82	0·01784	62·57	—	196·6
b	2·659	37·61	0·01939	73·65	—	195·8
a	2·618	38·20	0·01954	74·34	—	194·6
d	2·586	38·68	0·01967	75·22	—	194·5
b	2·215	45·15	0·02125	86·96	—	192·6
d	1·616	61·87	0·02487	116·6	—	188·5
d	0·6463	154·7	0·03933	269·4	—	174·1

2. Tetraäthylammoniumjodid (Mol.-Gew. 257·09).

$(C_2H_5)_4N.J$. (Tabelle 5.)

Reines Tatraäthylammoniumjodid von Kahlbaum wurde einige Male aus Methanol und Aceton umkristallisiert. Als Dichte des festen Salzes wurde 1·56 eingesetzt. (Schröder[1]) gibt 1·559, Walden[2]) 1·566 an.)

Da die älteren Resultate von Walden[3]) mit unseren neuen Werten gute Übereinstimmung zeigen, so seien hier einige von ihnen mit an-

Tabelle 5. Tetraäthylammoniumjodid 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·070	204·7	37·27	183·0
2·470	202·2	44·72	180·6
4·715	199·8	60·68	176·0
5·643	198·8		
9·025	196·2	Werte von Walden:	
10·64	195·1	24·41	188·3
13·97	193·0	48·83	178·9
20·32	189·8	97·66	167·5
24·57	188·0	195·3	152·1
26·30	187·3	390·6	136·1
29·16	186·0	909·1	115·0
32·25	184·9		

[1]) Ber. **12**, 562 (1879).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 69 (1920).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 209 (1905).

geführt. Die Werte von Carrara[1]), die niedriger sind, fallen ganz aus diesen Messreihen heraus.

Es wurden fünf Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 3·6 %.

3. Tetraäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 165·63).

$(C_2H_5)_4N.Cl$. (Tabelle 6.)

Zur Verwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum. Nachdem es über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator getrocknet war, wurde es einige Male aus reinem trocknem Aceton umkristallisiert. Die Dichte des festen Salzes wurde zu 1·2 gefunden.

Zwei Grundlösungen wurden hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 0·77 %.

Tabelle 6. Tetraäthylammoniumchlorid 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·962	184·0	33·47	169·9
11·20	181·7	39·22	167·7
15·21	179·0	42·02	166·4
21·39	175·5	47·08	164·6
21·82	175·4	67·21	159·1
27·89	172·2	78·80	156·1
30·69	171·1	118·2	148·3

4. Tetraäthylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 229·63).

$(C_2H_5)_4N.ClO_4$. (Tabelle 7.)

70%ige wässerige Perchlorsäure von Kahlbaum wurde mit einem geringen Überschuss 10%iger Kahlbaumscher Tetraäthylammoniumhydratlösung in Wasser zusammengegossen. Sofort schied sich das Perchlorat schön kristallisiert ab und liess sich aus Wasser gut umkristallisieren. Nachdem es einige Male aus Aceton mit wasserfreiem

Tabelle 7. Tetraäthylammoniumperchlorat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·194	203·0	31·30	187·9
4·024	201·2	32·22	187·8
8·921	197·9	37·48	186·4
9·200	197·3	40·00	185·6
11·42	196·4	47·04	183·8
17·03	193·7	48·01	183·4
17·57	193·7	48·55	183·3
21·81	191·6	64·72	179·7
24·44	190·7	75·30	177·6
25·21	190·3	80·32	176·7
31·23	188·3	120·5	170·5

[1]) Gazetta Chimica Italiana **27**, I, 207 (1897).

Benzol gefällt war, wurde es im trocknen Luftstrom bei erhöhter Temperatur und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Als Dichte des festen Salzes zur Reduktion der Wägung auf den luftleeren Raum wurde 1·2 eingesetzt. Daneben gelangte noch ein anderes Präparat zur Verwendung, das nach der gleichen Methode aus Tetraäthylammoniumchlorid gewonnen war.

Es wurden drei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 2·2 %.

5. Tetraäthylammoniumstyphnat (Mol.-Gew. 503·37).

$$(C_2H_5)_4N\left[\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>(C_6H)(NO_2)_3\right].$$ (Tabelle 8.)

Reine Styphninsäure (Trinitroresorcin Kahlbaum) wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge 10%iger Kahlbaumscher Tetraäthylammoniumhydroxydlösung in Wasser zusammengegossen und die Lösung eingeengt. Von der überschüssigen, in kaltem Wasser schwerlöslichen Styphninsäure wurde nach dem Erkalten abfiltriert und die Lösung mit Tetraäthylammoniumhydroxydlösung schwach alkalisch gemacht. Nach starker Einengung und bei starker Kühlung kristallisierte das Styphnat aus, das noch einmal aus Wasser umkristallisiert wurde. Nachdem es einige Tage im Vakuum über P_2O_5 getrocknet war, wurde es mehrmals aus Aceton mit wasserfreiem Benzol gefällt und im Vakuum über P_2O_5 und im trocknen Luftstrom bei vermindertem Druck bei 105° getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 151°[1]). Die Dichte des festen Salzes wurde mit 1·3 in Rechnung gesetzt.

Die Konzentrationen C, aus welchen auch die Λ-Werte berechnet wurden, drücken in den Tabellen Äquivalente = halbe Mole pro Liter aus.

Tabelle 8. Tetraäthylammoniumstyphnat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·756	178·2	13·19	144·2
4·606	168·1	16·13	139·0
5·992	161·2	16·55	137·8
8·599	154·2	19·36	134·3
8·795	155·8	32·39	120·8
10·99	148·6	48·59	109·9
12·62	144·9	58·31	105·5

6. Tetramethylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).

$(CH_3)_4N.[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 9.)

Wässerige 10%ige Tetramethylammoniumhydratlösung von Kahlbaum wurde mit der berechneten Menge reiner Pikrinsäure vereinigt und die Lösung durch eine kleine Menge Tetramethylammoniumhydratlösung schwach alkalisch gemacht. Nach dem Eindampfen schied sich das Pikrat schön kristallisiert ab, und liess sich leicht aus Wasser umkristallisieren. Es wurde zweimal in Aceton gelöst und mit wasserfreiem Benzol

[1]) Vgl. Walden, Ulich und Laun, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 289 (1925).

gefällt. Der Schmelzpunkt betrug 313° [Lossen[1]) gibt 312 bis 313° an]. Getrocknet wurde das Salz im trocknen Luftstrom bei 100° und im Vakuum über P_2O_5. Die Dichte des festen Salzes wurde mit 1·42 [Ries[2]) gibt 1·421 an] eingesetzt.

Vier Grundlösungen. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 1·3 %.

Tabelle 9. Tetramethylammoniumpikrat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·284	181·2	42·26	166·3
5·473	179·5	53·05	163·7
6·370	178·8	70·72	160·4
10·06	176·8	84·89	158·2
19·20	173·1	106·1	155·1
27·55	170·4	127·3	152·4
35·21	168·2		

7. Tetramethylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 173·57).
$(CH_3)_4N \cdot ClO_4$. (Tabelle 10.)

Wässerige 10%ige Tetramethylammoniumhydratlösung von Kahlbaum wurde mit 70%iger wässeriger Perchlorsäure vereinigt. Das in kaltem Wasser schwerlösliche Tetramethylammoniumperchlorat schied sich sofort schön feinkristallisiert ab. Es wurde einige Male aus Wasser umkristallisiert und im Trockenschrank bei 100° und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Dichte des festen Salzes wurde mit 1·2 in Rechnung gesetzt. In Aceton ist das Salz ziemlich schwer löslich; auch in anderen Lösungsmitteln, wie Methanol, Äthylalkohol, Essigester, Chloroform und Benzol ist die Löslichkeit sehr gering. Umkristallisieren aus diesen Solventien gelang nicht.

Eine Grundlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 1·3 %.

Tabelle 10. Tetramethylammoniumperchlorat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·484	207·5	31·55	190·6
8·562	204·0	47·30	185·2
12·29	201·0	56·79	182·3
15·70	198·9	94·61	173·4
18·85	197·1		

8. Tetrapropylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 414·27).
$N(C_3H_7)_4 \cdot [O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 11.)

Wässerige 10%ige Tetrapropylammoniumhydroxydlösung wurde mit wässeriger Pikrinsäurelösung neutralisiert und mit Tetrapropylammoniumhydroxydlösung schwach alkalisch gemacht. Nach Eindampfen der Lösung schied sich das Pikrat schön kristallinisch

[1]) Ann. d. Chemie **181**, 374 (1876).
[2]) Zeitschr. f. Kristallographie u. Mineralogie **55**, 479 (1920).

ab. Nach dem Abfiltrieren wurde es einige Male aus Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet. Als Dichte des festen Salzes wurde 1·303[1]) in Rechnung gesetzt.

Zur Verwendung gelangte eine Grundlösung. $t = 25°$.

Tabelle 11. Tetrapropylammoniumpikrat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·118	151·4	40·57	141·9
9·653	149·4	50·92	140·0
18·43	146·7	81·43	135·7
26·45	144·8	101·8	133·9
33·80	143·2	203·7	125·7

9. Diäthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).
$(C_2H_5)_2NH_2 \cdot [O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 12.)

Eine wässerige 30%ige Lösung von Diäthylamin, Marke Kahlbaum, wurde mit der berechneten Menge Pikrinsäure neutralisiert und eine kleine Menge des Amins hinzugegeben, so dass die Lösung schwach alkalisch reagierte. Aus dieser Lösung das Pikrat zum Auskristallisieren zu bringen, gelang nicht. Nach sehr starkem Eindampfen blieb eine sirupöse Masse zurück, die auch bei tiefer Temperatur nicht erstarrte[2]). Sie musste bis zur Trockne eingedampft werden. Das Pikrat wurde nun bei erhöhter Temperatur getrocknet und aus heissem wasserfreiem Benzol einige Male umkristallisiert. Aus anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, lässt sich das Pikrat nicht umkristallisieren, da die Löslichkeit in diesen Solventien derart gross ist, dass die Lösungsmittel bis zur Trockne verdampft werden müssen. Das Pikrat aus einer alkoholischen Lösung durch Benzolzusatz zu fällen, gelang ebenfalls nicht. Getrocknet wurden die Präparate über Phosphorpentoxyd im Vakuum. Einige Proben wurden auch über den Schmelzpunkt hinaus einige Zeit erhitzt, sie ergaben aber danach genau denselben Schmelzpunkt (69·5°), wie die anderen Präparate, die über P_2O_5 getrocknet waren. Als Dichte des festen Salzes wurde 1·4 gefunden.

Zwei Grundlösungen. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 1·6 %.

Tabelle 12. Diäthylammoniumpikrat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·401	164·9	27·39	144·4
6·494	160·8	28·71	143·5
9·320	157·3	35·00	140·5
9·990	156·9	42·02	137·2
11·91	155·2	70·28	125·5
14·30	152·8	105·5	116·1
17·95	150·5	126·5	111·6
19·08	149·8		

[1]) Ries, loc. cit.

[2]) Vgl. A. Ries, loc. cit.

10. Diäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 109·57).
$(C_2H_5)_2NH_2 . Cl$. (Tabelle 13.)

Neben dem Diäthylammoniumpikrat bot noch das Chlorid besonderes Interesse, weil es sich nämlich im Aceton als schwaches Salz verhält. Wie schon Walden, Ulich und Laun[1]) festgestellt haben, ist dieses zweifach substituierte Ammoniumchlorid ein äusserst hygroskopischer Körper.

Als Ausgangsprodukt diente eine 33%ige Diäthylaminlösung von Kahlbaum, aus der mit reiner Salzsäure das Chlorid hergestellt wurde. Die Reinigung dieses Salzes geschah derart, dass das Salz in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt wurde. Diese Operation wurde zweimal vorgenommen; getrocknet wurde das Präparat über P_2O_5 im Vakuum und im trocknen Luftstrom bei 100°. Schmelzpunkt 226°, Dichte des festen Salzes 1·2.

Dieses Salz wurde schon früher von Walden[2]) in Aceton untersucht. Die damaligen Werte liegen aber etwas tiefer, als die gegenwärtigen.

Eine Grundlösung. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 1·1 %.

Tabelle 13. Diäthylammoniumchlorid 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
22·83	27·35	84·10	15·66
32·77	23·53	126·2	13·28
41·88	21·17	151·4	12·36
50·25	19·66		

11. Isobutylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).
$(C_4H_9)NH_3[O . (C_6H_2)(HO_2)_3]$. (Tabelle 14.)

Isobutylamin von Kahlbaum wurde mit der in heissem Wasser gelösten berechneten Menge reiner Pikrinsäure vereinigt. Nach Eindampfen der Lösung auf den vierten Teil ihres Volumens schied sich das Pikrat beim Erkalten schön kristallinisch ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde das Salz einige Male mit getrocknetem Benzol übergossen, um es von Spuren von eventuell vorhandener Pikrinsäure völlig zu befreien. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton und Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur wurde es noch einige Zeit über P_2O_5 im Vakuumexsikkator aufbewahrt; es zeigte den Schmelzpunkt 150·5°[3]). Als Dichte des festen Salzes wurde 1·454) gefunden.

Vier Grundlösungen. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 0·94 %.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 290 (1924).

[2]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 93, sowie Tabelle 2 vorliegender Veröffentlichung.

[3]) Vgl. A. Ries, loc. cit. S. 463, wo der Schmelzpunkt mit 139 bis 140 für feinstes Pulver, mit 156° für gröberes Korn angegeben ist.

[4]) A. Ries, loc. cit. gibt 1·474 an.

Tabelle 14. Isobutylammoniumpikrat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·650	161·7	27·35	144·8
7·831	159·8	32·80	141·6
9·372	157·8	32·82	141·5
10·28	156·9	34·51	140·6
10·79	156·5	39·39	138·2
14·61	153·5	40·95	137·3
15·48	152·6	53·82	132·1
17·90	151·0	64·47	127·9
19·79	149·5	65·92	127·0
21·87	148·2	80·71	122·4
23·23	147·3	118·7	112·5
23·75	146·8	197·8	97·20
25·68	145·6		

12. Isobutylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 109·57).

$(C_4H_9)NH_3 \,.\, Cl.$ (Tabelle 15.)

Dieses Salz wurde ganz analog dem isomeren Diäthylammoniumchlorid hergestellt[1]. Es ist an der Luft ebenso leicht zerfliesslich, wie jenes. Schmelzpunkt 176°. Dichte des festen Salzes 1·2.

Eine Grundlösung. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 1·2%.

Tabelle 15. Isobutylammoniumchlorid 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
25·79	26·75	94·97	15·31
37·00	23·05	142·5	12·97
47·28	20·70	171·0	12·05
56·75	19·14	284·9	9·979

13. 2, 4-Dinitrophenylpyridiniumpikrat (Mol.-Gew. 474·1).

$$\left[\begin{matrix}(NO_2)_2(C_6H_3) \\ C_5H_5N\end{matrix}.\right].[O(C_6H_2)(NO_2)_3]. \quad \text{(Tabelle 16.)}$$

Reines 2, 4-Dinitrochlorbenzol von Kahlbaum wurde in überschüssigem Pyridin gelöst. Nach 14stündigem Stehen wurde das überschüssige Pyridin von dem kristallinisch ausgefallenen Pyridin-2, 4-Dinitrophenylchlorid abgesaugt[2]. Das Salz aus einem Lösungsmittel umzukristallisieren misslang, da es sich immer als öliger Sirup abschied und nicht zum Auskristallisieren gebracht werden konnte. Nur durch Trocknen im Trockenschrank bei erhöhter Temperatur und Abpressen auf einem Tonteller wurde die breiige Masse fest. Die wässerige Lösung dieses Salzes wurde mit der berechneten Menge Pikrinsäure in Wasser zusammengegossen. Sofort schied sich das Pikrat als

[1] Vgl. auch Walden, Ulich und Laun, loc. cit.

[2] Die erste Probe dieses Salzes verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Hermann Zorn, Dresden.

schöner gelber Niederschlag kristallinisch aus, der sich leicht aus Wasser und Methanol umkristallisieren liess. Als Dichte des festen Salzes wurde 1·08 gefunden.

Vier Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 4·4 %.

Tabelle 16. 2, 4-Dinitrophenylpyridiniumpikrat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·067	148·6	15·47	139·3
1·532	147·9	15·47	139·3
2·360	146·8	18·44	138·1
4·419	145·0	18·57	138·2
5·800	144·0	23·31	136·5
8·439	142·4	26·46	135·5
9·653	141·7	33·82	133·3
10·92	141·2	37·30	132·6
12·11	140·7	93·20	122·2
12·68	140·5		

14. Diphenylguanidiniumpikrat (Mol.-Gew. 440·2).

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5 \,.\, HN \\ C_6H_5 \,.\, HN\end{matrix}\!\!>C = NH_2\right) . [O \,.\, (C_6H_2)(NO_2)_3] .$$ (Tabelle 17.)

Berechnete Mengen Diphenylguanidin der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft und Pikrinsäure wurden zusammen in Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit fiel das Pikrat schön kristallinisch aus, das abfiltriert und getrocknet wurde. Das Präparat wurde noch zweimal aus Alkohol umkristallisiert und im Trockenschrank bei 110° und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Als Dichte des festen Salzes wurde 1·3, der nach dem Schwebeverfahren ermittelte Wert, eingesetzt. Die Löslichkeit in Aceton ist ziemlich gross. Schmelzpunkt 169·3°.

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 1·9 %.

Tabelle 17. Diphenylguanidiniumpikrat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·060	161·0	28·56	135·1
7·752	154·5	29·62	133·8
10·81	153·3	42·85	125·5
11·13	150·5	45·43	124·0
14·22	147·6	85·69	107·0
17·06	144·7	228·1	75·80
20·64	140·4		

15. Diphenylguanidiniumperchlorat (Mol.-Gew. 311·6).

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5HN \\ C_6H_5HN\end{matrix}\!\!>C = NH_2\right) ClO_4 .$$ (Tabelle 18.)

Das verwendete Salz wurde aus Diphenylguanidin und wässeriger Überchlorsäure hergestellt, mehrmals aus Wasser umkristallisiert und bei 150° im Trockenschrank und

im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Die Dichte des festen Salzes wurde zu 1·3 bestimmt.

Eine Grundlösung. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 0·79 %.

Tabelle 18. Diphenylguanidiniumperchlorat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·949	192·0	41·95	171·7
15·18	186·0	67·12	162·3
21·79	181·8	83·89	157·0
27·85	178·0	167·8	141·0
33·42	175·4		

16. Kaliumjodid (Mol.-Gew. 166·02). *KJ.* (Tabelle 19.)

Verwendet wurde ein Salz „zur Analyse, neutral" von Kahlbaum, das einige Male aus Wasser, Äthylalkohol und Aceton umkristallisiert wurde. In Aceton ist die Löslichkeit in der Kälte grösser als in der Wärme; aus kalt gesättigten Lösungen scheidet sich das Kaliumjodid beim Erhitzen schön kristallinisch ab und kann durch einen geheizten Trichter leicht abfiltriert werden. Die Präparate wurden zwischen 80° und 100° im Vakuum getrocknet. Alle zur Messung verwendeten Salzproben zeigten eine reine *K*-Flamme. Die Dichte des festen Salzes wurde mit 3·1 (Landolt-Börnstein) in Rechnung gesetzt.

Vier Grundlösungen. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 2·3 %.

Tabelle 19. Kaliumjodid 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·303	181·1	59·24	162·0
4·398	179·3	62·77	160·9
16·91	173·3	80·26	158·0
22·92	171·2	120·9	152·5
41·79	165·9	133·6	150·9
43·76	165·3		

17. Natriumjodid (Mol.-Gew. 149·92). *NaJ.* (Tabelle 20.)

Kahlbaumsches Natriumjodid wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert. Das Salz wurde dann in Aceton in der Kälte bis zur Sättigung gelöst, um es in Analogie zum Kaliumjodid umzukristallisieren. Beim Erwärmen schied sich aber eine sehr geringe Menge aus. Eine bessere Umkristallisation gelang auf folgende Weise: Eine bei 40° gesättigte Lösung wurde auf etwa — 20° abgekühlt. Die Lösung blieb zunächst noch klar, aber allmählich schied sich das Salz aus der Acetonlösung fein kristallinisch ab. Es wurde abfiltriert und im Vakuum über P_2O_5 vorgetrocknet. Im Trockenschrank wurde dann die Trocknung bei 130° zu Ende geführt. Hieraus wurden zwei Stammlösungen hergestellt. Eine dritte Grundlösung wurde aus einem Salz hergestellt, das zweimal aus Aceton mit wasserfreiem Benzol gefällt war. Beide Reinigungsmethoden lieferten Salze, deren klare Lösungen sich bei Luftabschluss auch bei längerem Stehen

nicht gelb färbten. Als Dichte des festen Salzes wurde 3·7 (Landolt und Börnstein) in Rechnung gesetzt.

Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 3·1 %.

Tabelle 20. Natriumjodid 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·675	180·9	38·48	165·4
3·199	178·7	45·66	163·6
10·99	174·3	46·17	163·7
16·67	172·0	58·38	161·2
20·98	170·4	70·03	159·4
30·03	167·5	87·95	156·6
31·83	166·9	140·7	150·8

Unsere Messungen stimmen bei 25° ausgezeichnet überein mit denjenigen von McBain und Coleman[1]; bei 0° liegen jedoch unsere Werte höher.

Es sei noch bemerkt, dass Sonnenlicht von keinem Einfluss auf die Leitfähigkeit unserer *NaJ*-Lösungen war, im Gegensatz zu dem Befund Dutoits[2], der eine langsam wieder zurückgehende Erniedrigung des Leitvermögens durch Einwirkung von Tageslicht beobachtete. Wir setzten eine Lösung in einem aus durchsichtigem Quarzglas bestehenden Leitgefäss stundenlang der Sonne aus und wiederholten dies an einigen Tagen, dehnten schliesslich den Versuch sogar über zwei Monate aus, ohne, nach Wiederherstellung der Temperatur, auch nur die geringste Veränderung der Leitfähigkeit sowohl wie der Farbe der Lösung wahrzunehmen. Das Gefäss war dabei luftdicht verschlossen.

18. Lithiumpikrat (Mol.-Gew. 234·98)[3].

$Li \cdot [O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 21.)

Reines *Na*-freies Lithiumkarbonat von Merck wurde zusammen mit einem geringen Überschuss reiner, aus Benzol umkristallisierter Pikrinsäure in Alkohol gelöst, und die Lösung stark eingedampft. Durch Zusatz von wasserfreiem Benzol schied sich das Lithiumpikrat kristallinisch aus. Nach dem Abfiltrieren wurde es mit Benzol gewaschen, bis dieses fast farblos durchlief; die Fällung wurde aus Alkohol wiederholt, und das Salz einige Tage unter Benzol bei schwach erhöhter Temperatur aufbewahrt, um es von Resten von vielleicht noch vorhandener Pikrinsäure ganz zu befreien. Getrocknet wurde das Salz bei 120° im Trockenschrank und über Phosphorpentoxyd im Vakuum. Als Dichte des festen Salzes wurde 1·74[4] eingesetzt.

Drei Grundlösungen. Leitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 1·2 %.

[1] Trans. Faraday Soc. **15**, 27 (1919).

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 642 (1906).

[3] Vgl. Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 69 (1923).

[4] M. Beamer und F. W. Clarke, Ber. **12**, 1068 (1879), geben das spez. Gewicht bei 20° mit 1·724 bis 1·740 an.

Tabelle 21. Lithiumpikrat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·914	142·3	23·13	128·2
6·605	140·3	25·52	127·2
9·381	138·0	25·92	126·7
12·61	135·0	27·76	125·9
13·37	134·9	34·84	122·0
18·10	131·3	36·63	121·3
20·65	129·9		

19. Bariumperchlorat (Mol.-Gew. 336·3). $Ba(ClO_4)_2$. (Tabelle 22.)

Als zweibasisches anorganisches Salz wurde das Bariumperchlorat gewählt, weil es sich durch eine relativ gute Löslichkeit in Aceton auszeichnet[1]). Auch kann man dieses Salz leicht in reiner und trockner Form erhalten.

Zur Verwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum, welches zunächst über Phosphorpentoxyd im Vakuum scharf getrocknet wurde. Es wurde dann aus Aceton mit wasserfreiem Benzol einige Male gefällt und im trockenen Luftstrom bei 100° und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Als Dichte des festen Salzes wurde 3·2 bestimmt.

Die Konzentration C (mit welchen auch die Λ-Werte berechnet sind) drücken in den folgenden Tabellen Äquivalente = halbe Mole pro Liter aus. — Drei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 5·4 %.

Tabelle 22. Bariumperchlorat 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
0·7880	196·1	27·43	175·1
1·504	194·4	29·46	173·9
2·158	193·9	32·92	172·2
7·831	187·3	37·64	170·2
10·75	185·1	41·32	168·7
14·11	182·4	45·17	167·3
14·95	181·1	56·69	163·3
20·53	178·4	66·09	160·5
21·46	177·9	90·74	154·4
26·56	176·1		

Λ-Werte bei runden Konzentrationen.

Zur besseren Übersicht sind nachstehend (Tabelle 23) Leitfähigkeitswerte bei runden Konzentrationen aufgeführt. Dieselben wurden graphisch für die Verdünnungen 100000 bis 5000 Liter/Mol im $\Lambda - C^{1/2}$-, für $v = 5000$ bis 1000 im $\Lambda - C^{1/3}$-Koordinatensystem ermittelt. Die

[1]) Nach Willard und Smith, vgl. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 451.

Grenzleitfähigkeiten (Λ_∞) sind graphisch nach dem Quadratwurzelgesetz (siehe Teil III) extrapoliert. Für Tetraäthylammoniumpikrat bei 25° wurde zur Extrapolation die Methode der kleinsten Quadrate benutzt, doch ergab sich eine so vollständige Übereinstimmung mit dem vorher bereits graphisch ermittelten Wert, dass die weitere Anwendung der numerischen Methode als überflüssig angesehen wurde.

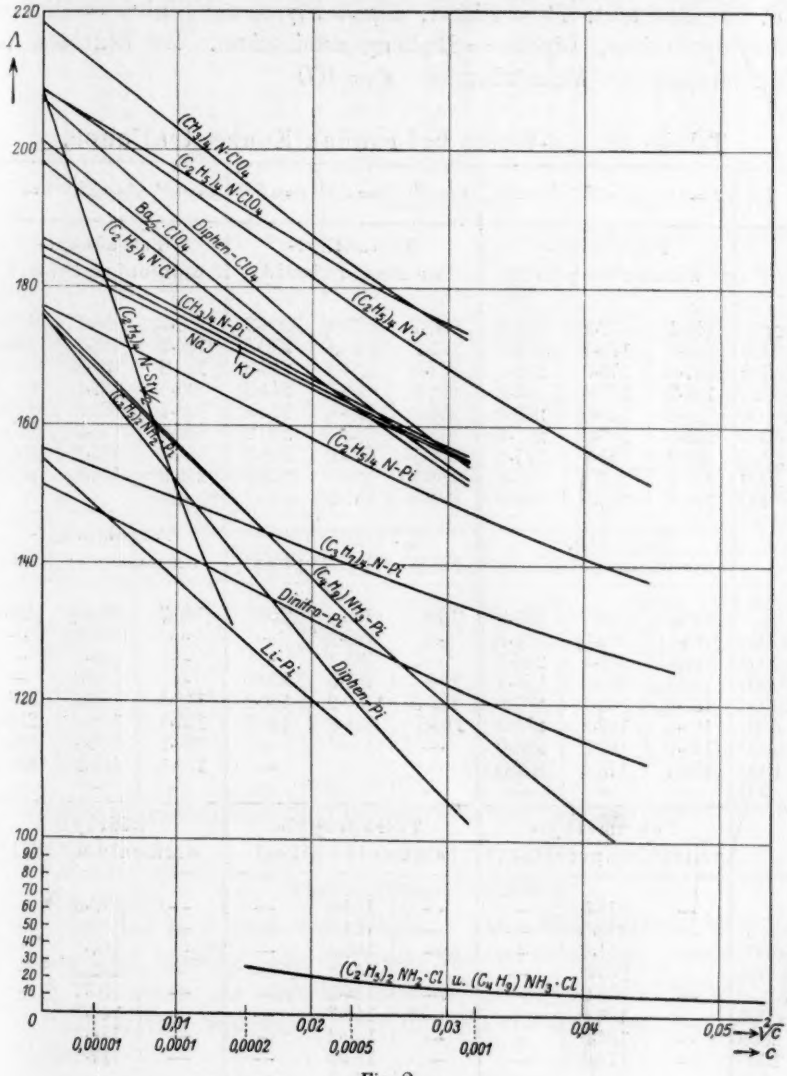


Fig. 2.

In Tabelle 23 bedeutet V_t die Verdünnung in Litern/Mol bei der Versuchstemperatur t. Extrapolierte Werte sind eingeklammert.

Die Konstanten der Grenzgeraden ($\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt[3]{c}$) finden sich unten in Tabelle 27 zusammengestellt.

In übersichtlicher Darstellung ist das ganze Material in Fig. 2 wiedergegeben. Eingetragen sind die Λ-Werte als Funktion von $\sqrt[3]{C}$. Es bedeutet: *Pi* = Pikrat, *Sty* = Styphnat, Dinitro = Dinitrophenylpyridinium, Diphen = Diphenylguanidinium. Zu beachten ist die Änderung des Massstabes bei $\Lambda = 100$.

Tabelle 23. Λ-Werte bei runden Konzentrationen.

V_t	$t = 0°$	$t = 25°$	$t = 50°$	$t = 0°$	$t = 25°$	$t = 50°$	$t = 0°$	$t = 25°$	$t = 50°$
	Tetraäthyl-ammoniumpikrat			Tetraäthyl-ammoniumjodid			Tetraäthyl-ammoniumchlorid		
∞	(141·4)	(177·3)	(218·6)	(166·4)	(209·0)	(256·2)	(158·1)	(198·1)	(242·4)
100000	138·9	174·3	214·7	163·2	204·8	250·8	(154·2)	(193·2)	(236·6)
50000	137·8	173·0	213·1	161·8	203·0	248·6	152·6	191·2)	233·9
20000	135·7	170·6	209·9	159·2	199·6	244·2	149·3	187·1	228·2
10000	133·3	167·8	206·3	156·2	195·6	239·2	145·7	182·6	223·3
5000	129·9	163·8	201·2	152·0	189·9	232·2	140·6	176·2	215·4
2000	123·3	155·9	191·1	143·6	178·3	218·2	130·3	163·8	200·3
1000	116·9	148 1	181·8	135·4	166·5	204·6	119·9	151·6	185·7
500	108·9	137·9	169·7	124·7	151·6	—	—	—	—
	Tetraäthyl-ammoniumperchlorat			½ Tetraäthyl-ammoniumstyphnat			Tetramethyl-ammoniumpikrat		
∞	(166·5)	(208·7)	(256·0)	(165)	(208)	(256)	(148·7)	(187·0)	(229·4)
100000	(163·6)	(204·9)	(251·5)	—	(190·1)	—	—	(183·8)	—
50000	162·4	203·5	249·6	—	182·4	—	—	182·4	—
20000	160·0	200·5	245·9	(134)	167·3	202·8	—	179·8	—
10000	157·3	197·1	241·7	122·0	150·2	180·8	140·5	176·8	216·7
5000	153·4	192·3	235·8	110·3	131·0	149·7	137·1	172·6	211·5
2000	145·9	182·9	224·0	—	—	—	130·3	164·3	201·2
1000	138·2	173·4	212·0	—	—	—	123·1	155·9	190·1
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tetramethyl-ammoniumperchlorat			Tetrapropyl-ammoniumpikrat			Diäthyl-ammoniumpikrat		
∞	—	(218·5)	—	—	156·6	—	—	(175·6)	—
100000	—	(213·6)	—	—	154·3	—	—	(169·6)	—
50000	—	211·6	—	—	153·3	—	—	167·1	—
20000	—	207·5	—	—	151·4	—	—	162·2	—
10000	—	203·0	—	—	149·3	—	—	156·7	—
5000	—	196·5	—	—	146·3	—	—	148·9	—
2000	—	184·2	—	—	140·2	—	—	133·3	—
1000	—	172·6	—	—	133·9	—	—	117·3	—
500	—	—	—	—	125·9	—	—	—	—

Tabelle 23 (Fortsetzung).

V_l	$t=0°$	$t=25°$	$t=50°$	$t=0°$	$t=25°$	$t=50°$	$t=0°$	$t=25°$	$t=50°$
	Isobutyl-ammoniumpikrat			Dinitrophenyl-pyridiniumpikrat			Diphenyl-guanidiniumpikrat		
∞	(140·8)	(176·6)	(217·6)	(120·5)	(151·5)	(186·5)	—	(176·0)	—
100000	(136·0)	(170·5)	(210·0)	117·9	148·4	182·6	—	(168·3)	—
50000	(134·0)	(168·0)	(206·8)	116·9	147·1	181·0	—	165·2	—
20000	130·0	162·9	200·2	114·8	144·6	177·9	—	158·9	—
10000	125·5	157·3	193·5	112·4	141·7	174·3	—	151·8	—
5000	119·2	149·4	183·5	109·2	137·6	169·3	—	141·8	—
2000	106·6	133·4	164·1	102·7	129·6	159·6	—	121·9	—
1000	93·7	117·2	144·3	96·7	121·4	150·9	—	102·7	—
500	—	96·7	—	—	111·3	—	—	—	—
	Diphenylguanidinium-perchlorat			Kaliumjodid			Natriumjodid		
∞	—	(207·3)	—	(147·8)	(185·6)	(229·2)	(145·0)	(184·6)	(227·5)
100000	—	(201·8)	—	(145·3)	(182·5)	(225·4)	142·6	181·5	223·6
50000	—	(199·6)	—	144·3	181·2	223·8	141·6	180·2	222·0
20000	—	195·1	—	142·2	178·7	220·7	139·7	177·7	218·9
10000	—	190·0	—	139·9	175·8	217·2	137·5	174·8	215·3
5000	—	182·8	—	136·7	171·8	212·2	134·4	170·7	210·2
2000	—	168·6	—	130·2	163·8	202·5	128·2	162·8	200·1
1000	—	154·1	—	123·8	155·2	192·8	—	155·1	190·5
500	—	—	—	115·6	—	180·6	—	—	—

V_l	$t=0°$	$t=25°$	$t=50°$	$t=0°$	$t=25°$	$t=50°$
	Lithiumpikrat			$^1/_2$ Bariumperchlorat		
∞	(123·6)	(155·0)	(191·0)	(160·9)	(201·2)	(248·2)
100000	(119·1)	(149·4)	(184·1)	156·7	196·2	240·7
50000	(117·3)	(147·1)	(181·3)	155·0	194·0	237·6
20000	113·6	142·6	175·7	151·5	189·9	231·5
10000	109·4	137.4	169·3	147·6	185·2	224·6
5000	103·5	130·1	160·3	142·1	178·6	214·8
2000	93·0	116·4	142·8	131·6	165·4	196·3
1000	—	—	—	121·2	152·3	178·5
500	—	—	—	—	—	—

Diäthylammonium- und Isobutylammoniumchlorid siehe Tabelle 13 und 15.

Viskositätsmessungen.

Bei den in Aceton ausgeführten Viskositätsmessungen ist die Unstimmigkeit zwischen den einzelnen Autoren sehr gross. Für 25° liegen z. B. Werte vor, die um 10% auseinander gehen. So findet Dunstan $\eta_{25} = 0{\cdot}003125$, während Jones und Mahin den Wert $\eta_{25} = 0{\cdot}00346$ angeben.

Die Eichung des verwendeten Viskosimeters wurde mit Wasser und Toluol bei 0, 25 und 50°, und mit Diäthyläther bei 0 und 25° vorgenommen. Es wurden diese Solventien erstens darum bevorzugt, weil man sie leicht in sehr reiner Form erhalten kann. Deshalb darf den älteren Bestimmungen besonderes Vertrauen geschenkt und ihre gute Reproduzierbarkeit erhofft werden. Zweitens erschien es wichtig, das Viskosimeter mit Flüssigkeiten sowohl grösserer als auch kleinerer Viskosität als Aceton zu eichen.

In nachstehender Tabelle 24 finden sich in der ersten Kolonne die Eichflüssigkeiten, in der zweiten und dritten die Viskositäten η und Dichten d derselben, in der vierten Spalte die Messtemperaturen t, in der fünften die Durchflusszeiten Z durch das Viskosimeter in Sekunden, und schliesslich sind in der sechsten Spalte die nach der Formel $C = \frac{\eta}{d \cdot Z}$ berechneten Gefässkonstanten C verzeichnet.

Tabelle 24. Eichung des Viskosimeters.

Substanz	η_t	d_4^t	t	Z	C
Wasser . .	0·017921 [1]	0·999867 [3]	0	273·5	$6{\cdot}553 \cdot 10^{-5}$
	0·008937 [1]	0·997069 [3]	25	137·0	$6{\cdot}542 \cdot 10^{-5}$
	0·005494 [1]	0·988070 [3]	50	85·0	$6{\cdot}542 \cdot 10^{-5}$
Toluol . . .	0·007719 [2]	0·8845 [4]	0	133·5	$6{\cdot}537 \cdot 10^{-5}$
	0·005556 [2]	0·9614 [4]	25	98·7	$6{\cdot}535 \cdot 10^{-5}$
	0·004256 [2]	0·8377 [4]	50	77·7	$6{\cdot}539 \cdot 10^{-5}$
Diäthyl-	0·002950 [2]	0·7362 [5]	0	61·2	$6{\cdot}547 \cdot 10^{-5}$
äther	0·002337 [2]	0·7076 [5]	25	50·5	$6{\cdot}540 \cdot 10^{-5}$
				Mittel:	$6{\cdot}5419 \cdot 10^{-5}$

Die befriedigende Konstanz der gefundenen C-Werte beweist, dass hier die Anbringung einer Korrektur für die kinetische Energie [6] nicht am Platze ist.

Unter Einsetzung der Gefässkonstanten mit $6{\cdot}5419 \cdot 10^{-5}$ wurden dann die Viskositätsmessungen des Acetons vorgenommen. Es wurden,

[1] C. Bingham und R. F. Jackson, Scientific Papers of the Bur. of Stand. Nr. 298 (1917).

[2] Thorpe und Rodger, ohne Hagenbachsche Korrektion (siehe Landolt-Börnsteins Tabellen IV. Aufl. 1912, S. 69).

[3] Tiessen, Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt IV, Heft 1, S. 1, 1904.

[4] Timmermans Bubl. Soc. Belg. **24**, 244 (1910).

[5] Young, Dublin. Proc. **12**, 374 (1910).

[6] Siehe z. B. Ostwald-Luther-Drucker, 4. Aufl., S. 268 ff.).

als Mittelwerte zahlreicher Messungen an verschiedensten Destillaten, folgende Werte erhalten:

d_4^t	t	Z	η_t
0·8140	0	74·4	0·003962
0·7862	25	61·4	0·003158
0·7575	50	51·65	0·002559

Als Vergleichswerte mögen die Werte von Walden, Thorpe und Rodger und Dutoit und Duperthuis[1]) dienen.

	Walden[2])	Thorpe und Rodger[3])	Dutoit und Duperthius
η_0 =	0·00396	0·004013	0·00394
η_{25} =	0·003159	0·003162	0·003075
η_{50} =	—	0·002561	0·00245

Über die Farbe der untersuchten Pikrate.

Bekanntlich muss man annehmen, dass die Farbe der Pikrate und ihrer Lösungen (bei farblosen Kationen) durch das Pikration bedingt wird[4]). Es muss daher auch die Farbtiefe der festen Salze charakteristisch für die Polarität ihres Gitterbaues sein. Die von uns untersuchten Pikrate unterschieden sich durch die Farbe — soweit der teilweise verschiedene Verteilungsgrad einen Vergleich zuliess — folgendermassen. Das Dinitrophenylpyridiniumpikrat war am dunkelsten (rotstichig) gefärbt. Die Farbtiefe nahm ab in der Reihe Tetrapropylammonium-, Tetraäthylammonium-, Tetramethylammonium-[5]), Lithium-, Diäthylammonium-, Isobutylammoniumpikrat; das Diphenylguanidiniumpikrat besass die hellste Färbung. Die Lösungen der Salze — bei gleichen Konzentrationen — waren etwa in der gleichen Reihenfolge gefärbt. Das Tetraäthylammoniumstyphnat war, ähnlich wie die Pikrinsäure, in feuchtem Zustand viel tiefer gefärbt als in vollständig trocknem.

III. Theoretischer Teil.

Ermittlung der Grenzleitfähigkeit.

Bereits früher wurde gezeigt[6]), dass das Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch bzw. Debye und Hückel auch in nichtwässerigen Lösungsmitteln die Leitfähigkeitswerte in hohen Verdünnungen gut wiedergibt

[1]) Journ. Chim. Phys. **6**, 699 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 229 (1906).

[3]) Ohne angebrachte Hagenbachsche Korrektion.

[4]) Siehe z. B. v. Halban und Ebert, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 362 (1924).

[5]) Die Farbe der tetraalkylierten Ammoniumpikrate hatte ungefähr dieselbe Tiefe wie die des Kaliumpikrats.

[6]) Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 297 (1925).

und eine geeignete Extrapolationsgrundlage darstellt. Inzwischen haben es auch Frazer und Hartley[1]) auf ihre schönen Messungen in Methylalkohol angewendet, und Ulich[2]) hat sich seiner bei einer umfangreichen Neubearbeitung aller in Frage kommenden Leitfähigkeitsdaten bedient, um ein homogenes Material von Λ_∞-Werten zur weiteren Bearbeitung zur Verfügung zu haben. Wie steht es nun mit der Gültigkeit dieser Formel in Aceton? Tabelle 25 soll diese Frage erläutern. Es werden gemessene Λ-Werte mit solchen verglichen, die nach der Formel $\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{C}$ berechnet sind. Als Salz ist das Tetraäthylammoniumpikrat gewählt. Eingesetzt wurde: $\Lambda_\infty = 177{\cdot}3$ und $a = 954{\cdot}2$. (Diese Grössen sind nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.) $t = 25°$.

Tabelle 25. Prüfung des Quadratwurzelgesetzes.

$V = \frac{1}{C}$	Λ gef.	Λ ber.	Differenz
55240	173·5	173·3	+ 0·2
30120	171·8	171·8	0·0
25090	171·3	171·3	0·0
16910	170·0	170·0	0·0
10600	168·0	168·0	0·0
8969	167·4	167·3	+ 0·1
3869	162·0	162·0	0·0
3027	159·9	159·9	0·0
2134	156·5	156·6	− 0·1
1557	153·3	152·8	+ 0·5
622·7	141·5	139·1	+ 2·4

Man sieht aus der guten Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Λ-Werte, dass die Quadratwurzelformel von der Verdünnung 2000 Liter/Mol aufwärts in exakter Weise die experimentellen Messungen wiedergibt. Ähnliches gilt auch für alle anderen Salze, mit Ausnahme der „schwachen", so dass die graphische Extrapolation nach dem Quadratwurzelgesetz überall präzise Resultate ergab.

Als weitere Extrapolationsformel verdient noch eine besondere Beachtung die von Ostwald-Walden-Bredig aufgestellte d_v-Formel, in der von Walden angegebenen Form:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_v = d_v = \frac{K}{\varepsilon \cdot \eta \cdot v^{1/2}}\,^{3}).$$

[1]) Proc. Roy. Soc. A. **109**, 351 (1925).

[2]) „Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen", Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie, Bd. 18, Heft 10, 1926.

[3]) Vgl. „Leitvermögen der Lösungen", Teil III, S. 33—42, und Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 81 (1921).

(ε = Dielektrizitätskonstante, η = Viskosität). Die Konstante K beträgt nach Walden 65·7. Die Kohlrauschsche Konstante a ist also in dieser Formel durch $\frac{K}{\varepsilon \cdot \eta}$ festgelegt. Zur Prüfung der Waldenschen Formel diene Tabelle 26, die sich auf vier Messreihen bei $t = 25°$ bezieht. Eingesetzt wurde: für ε 21·2, für η 0·003158. Es wird dann $a = \frac{K}{\varepsilon \cdot \eta} = 982$. Die Λ_∞-Werte in der dritten Spalte sind nach der Quadratwurzelformel extrapoliert.

Tabelle 26. Prüfung der d_v-Formel.

$V = \frac{1}{C}$	d_v	Λ_v	$\Lambda_\infty = \Lambda_v + d_v$	Λ_v	$\Lambda_\infty = \Lambda_v + d_v$	
	Tetraäthylammoniumpikrat			Kaliumjodid		
2000	21·9	155·9	177·8	163·8	185·7	
5000	13·9	163·8	177·7	171·8	185·7	
10000	9·8	167·8	177·6	175·8	185·6	
20000	6·9	170·6	177·5	178·7	185·6	
50000	4·4	173·0	177·4	181·2	185·6	
100000	3·1	174·3	177·4	182·5	185·6	
∞	0·0	177·3	Mittel: 177·5	185·6	Mittel: 185·6	
	Dinitrophenylpyridiniumpikrat			Tetramethylammoniumpikrat		
2000	21·9	129·6	151·5	164·3	186·2	
5000	13·9	137·6	151·5	172·6	186·5	
10000	9·8	141·7	151·5	176·8	186·6	Mittel: 186·8
20000	6·9	144·6	151·5	179·8	186·7	
50000	4·4	147·1	151·5	182·4	186·8	
100000	3·1	148·4	151·5	183·8	186·9	
∞	0·0	151·5	Mittel: 151·5	187·0	Mittel: 186·6	

Die typischen stärksten (hierüber vgl. später) Salze, zu denen die tabellierten gehören, ordnen sich also durchaus befriedigend der O.-W.-B.-Regel unter. Die schwächeren Salze, wie Tetraäthylammoniumjodid, -chlorid, -perchlorat, Diäthylammoniumpikrat und -chlorid, Isobutylammoniumpikrat und -chlorid und Lithiumpikrat geben keine solche guten Übereinstimmungen (siehe unten). Für starke Salze stellt diese Formel aber eine schnelle und bequeme Methode zur annähernd richtigen Extrapolation der Grenzwerte dar, empfehlenswert vor allem dann, wenn nur wenig Einzelmessungen ausgeführt wurden, so dass eine graphische Extrapolation unsicher ist. Es ist sehr bemerkenswert, dass eine Formel, die mit einer einzigen empirischen, aber universellen

Konstanten und zwei Konstanten des Lösungsmittels auskommt, dieses leistet. Die theoretischen Formeln von Debye und Hückel liefern allerdings einen komplizierteren Ausdruck für die Grösse a, der sich mit dem hier so gut bestätigten nicht in Einklang bringen lässt[1]). Doch scheint die Theorie dieser Dinge noch nicht ganz abgeschlossen zu sein.

Neigungswinkel der Leitfähigkeitskurven.

Trägt man, wie es in Fig. 2 geschehen ist, die Leitfähigkeitswerte in einem Λ-$\sqrt{C}$-Koordinatensystem ein, so sieht man, dass die Kurven bei den einzelnen Salzen verschieden geneigt sind.

In Tabelle 27 finden sich in der fünften Spalte unter a die Tangenten der Neigungswinkel der Grenzgeraden $\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{C}$, in der sechsten sind die Quotienten aus a und Λ_∞ verzeichnet. Die Salze sind nach zunehmendem Neigungswinkel geordnet.

Wir sahen oben, dass die Waldensche d_v-Formel einen a-Wert von ~ 1000 bei 25° fordert. Wir erkennen auch aus dieser Tabelle 27, dass sich die ersten sieben Salze, das sind diejenigen mit dem flachsten Neigungswinkel, mithin die „stärksten", dieser Forderung annähernd fügen[2]), während die anderen zunehmend abweichen. Dagegen ist die Forderung der Waldenschen Formel, dass $a \sim \frac{1}{\eta}$ sein soll, überall erfüllt, da sich die Grössen $\frac{a}{\Lambda_\infty}$ für jedes einzelne Salz als nahezu temperaturkonstant erweisen. Wie wir nämlich weiter unten zeigen werden, gilt für alle Salze die Regel $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$. Hierdurch ist auch die Frage nach den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei endlicher Verdünnung beantwortet: da nämlich $\frac{a}{\Lambda_\infty}$ temperaturkonstant für jedes Salz ist, ist auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit dem der Fluidität gleich[3]), in dem Verdünnungsbereich, für den das Quadratwurzelgesetz gilt.

Die Salze Nr. 8 bis 17 der Tabelle 27 besitzen, verglichen mit den ersten 7 und der Forderung der d_v-Formel, einen steileren Verlauf der Λ-Kurven; der steilste Abfall ist bei den beiden Chloriden der nichttetrasubstituierten Ammoniumbasen zu vermuten, der hypothetische geradlinige Teil der Kurve liegt hier jedoch bei Verdünnungen, die nicht mehr messend erreicht werden konnten. Die zweibasischen Salze

[1]) Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 323 f. (1923); Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwissensch., Bd. III, S. 273 f. (1924).

[2]) Die Kurve von Tetrapropylammoniumpikrat (Nr. 1) verläuft allerdings zu flach.

[3]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 247 (1906).

Tabelle 27. Konstanten der Grenzgeraden.

Nr.	Salze	$t°$	Λ_∞	a	$\frac{a}{\Lambda_\infty}$
1	Tetrapropylammoniumpikrat . . .	25	156·6	730	4·66
2	Tetraäthylammoniumpikrat . . .	0	141·4	810	5·73
		25	177·3	954	5·38
		50	218·6	1230	5·62
3	Kaliumjodid	0	147·8	787	5·33
		25	185·6	977	5·27
		50	229·2	1200	5·24
4	Natriumjodid	0	145·0	752	5·19
		25	184·5	980	5·31
		50	227·4	1220	5·37
5	Dinitrophenylpyridiniumpikrat . . .	0	120·5	810	6·72
		25	151·5	980	6·47
		50	186·5	1220	6·54
6	Tetramethylammoniumpikrat . . .	0	148·7	822	5·46
		25	187·0	1020	5·46
		50	229·4	1273	5·54
7	Tetraäthylammoniumperchlorat . .	0	166·5	923	5·54
		25	208·7	1160	5·56
		50	256·0	1430	5·59
8	Tetraäthylammoniumjodid	0	166·3	1020	6·13
		25	209·0	1340	6·42
		50	256·2	1700	6·63
9	Tetraäthylammoniumchlorid . . .	0	158·1	1240	7·84
		25	198·1	1550	7·83
		50	242·4	1910	7·88
10	Tetramethylammoniumperchlorat. .	25	218·5	1550	7·09
11	Diphenylguanidiniumperchlorat . .	25	207·3	1730	8·35
12	Lithiumpikrat	0	123·6	1420	11·5
		25	155·0	1760	11·4
		50	191·0	2170	11·4
13	Diäthylammoniumpikrat	25	175·6	1890	10·8
14	Isobutylammoniumpikrat	0	140·8	1530	10·9
		25	176·6	1930	10·9
		50	217·6	2410	11·1
15	Diphenylguanidiniumpikrat	25	176·0	2420	13·8
16	Diäthylammoniumchlorid	25	Neigungswinkel konnten für diese beiden Salze nicht bestimmt werden		
17	Isobutylammoniumchlorid	25			
	Zweibasische Salze				
18	Bariumperchlorat	0	160·9	1330	8·27
		25	201·2	1600	7·95
		50	248·2	2360	9·51
19	Tetraäthylammoniumstyphnat. . .	0	165	4400	26·7
		25	208	5800	27·9
		50	256	7500	29·3

besitzen entsprechend den Verhältnissen in Wasser und den theoretischen Voraussagen von Debye und Hückel einen steileren Abfall. Tetraäthylammoniumstyphnat zeigt sich auch hier, ähnlich wie in Äthylalkohol, als ziemlich schwaches Salz.

Wir finden in Tabelle 27, in Form der a-Werte, dieselbe Mannigfaltigkeit der Verhältnisse wieder, die uns in der Einleitung beim Vergleich von Λ_v-Werten aufgefallen war. Auch hier müssen wir feststellen, dass in wässerigen Lösungen nichts ähnliches bekannt ist (wenn man nur Salze von gleichem Typus miteinander vergleicht). Schon ein Blick auf unsere Fig. 2 zeigt solches deutlich, wenn man sie z. B. mit der die Verhältnisse in wässeriger Lösung wiedergebenden Figur Kohlrauschs[1]) oder mit der von Frazer und Hartley[2]) für Methylalkohollösungen vergleicht. Fasst man das Material der Tabellen 1, 2 und 27 zusammen, so erkennt man, dass für die „Stärke" der Salze sicher die Art der Anionen von besonderer Bedeutung ist. Wir finden in Tabelle 27 unsere Bemerkung von S. 431 bestätigt, dass die Pikrate (denen die Perchlorate nahe stehen) stärker sind als die Jodide, und diese wieder stärker als die Chloride[3]). Es ist also ein Einfluss der Ionengrösse festzustellen. Der sicherlich auch bestehende Einfluss des Kations ist dagegen nicht auf eine einfache Formel zu bringen. Deutlich ist nur, dass die nicht-tetrasubstituierten Ammoniumsalze durchweg schwächeren Charakter besitzen.

Der Klassifikation in starke, mittlere und schwache Salze liegt die Anschauung zugrunde, dass die Dissoziation in dieser Reihenfolge abnimmt[4]). Nach heutiger Auffassung würde man die starken Salze als vollständig, die mittleren und schwachen als teilweise dissoziiert ansehen. Wie steht es nun mit der Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes, das doch in Fällen, wo Dissoziationsgleichgewichte schwacher Elektrolyte vorliegen, erfüllt sein sollte? Zum Vergleich sei zunächst ein starkes Salz, das Tetraäthylammoniumpikrat, herangezogen. Da der Grenzwert für dieses Salz graphisch zu 177·3 festgelegt ist, so soll die Konstante K des Verdünnungsgesetzes durch

[1]) Siehe z. B. Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., S. 112; Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, III. Teil, S. 8.

[2]) Proc. Roy. Soc. A. **109**, 365 (1925).

[3]) Jedoch sind nicht alle Pikrate starke Salze, vgl. Nr. 12 bis 14 der Tabelle 27.

[4]) Diese Auffassung wird bestätigt durch die Färbung der Pikratlösungen, die — bei gleichen Konzentrationen — für die hier als „stark" bezeichneten intensiver war, als für die zu den „mittelstarken" gehörigen. Bekanntlich besteht Grund zu der Annahme, dass das Pikration Träger der Gelbfärbung ist [siehe z. B. v. Halban und Ebert, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 362 (1924)]. Vgl. oben S. 455.

Einsetzen der Werte für Λ_∞ und Λ_v bei den verschiedenen Verdünnungen V berechnet werden. Es ergaben sich bei 25° folgende Werte[1]):

V	Λ_v	$K \cdot 10^5$	$K_{\text{Rud.}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}}$
∞	177·3	—	—
100000	174·3	60	0·191
50000	173·0	80	0·178
10000	167·8	166	0·166
5000	163·8	221	0·156
1000	148·1	426	0·135

Ein Blick auf die dritte Vertikalreihe zeigt, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für starke Salze in Aceton ebensowenig gültig ist wie für wässerige Salzlösungen. Wir berechnen die Ostwaldsche Konstante weiter für ein mittelstarkes Salz: Diäthylammoniumpikrat. $t = 25°$.

V	Λ_v	$K \cdot 10^5$
∞	175·6	—
20000	162·2	56
10000	156·7	74
5000	148·9	95
1000	117·3	135

Endlich für ein schwaches Salz: Diäthylammoniumchlorid. $t = 25°$. (Λ_∞ wurde aus den Ionenbeweglichkeiten, siehe später, gewonnen.)

V	Λ_v	$K \cdot 10^6$
∞	196·4	—
3052	23·53	5·34
1990	19·66	5·59
1189	15·66	5·78
660·5	12·36	6·39

Ein nicht unbeträchtlicher Gang von K liegt auch noch bei dem mittelstarken Diäthylammoniumpikrat vor. Auch bei dem schwachen Chlorid nimmt K mit steigender Konzentration noch zu, aber man kann hier schon eher von einer Konstanz reden. Für schwache Salze scheint also das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz Gültigkeit zu haben, ähnlich wie es für schwache Säuren und Basen in Wasser der Fall ist.

[1]) Zum Vergleich mit dem Verhalten starker Salze in wässerigen Lösungen ist auch die Konstante $K_{\text{Rud.}}$ nach der Rudolphischen Gleichung berechnet worden.

Dieser Befund scheint die Annahme zu stützen, dass es sich hier um einen wirklichen Dissoziationsvorgang, wenn auch — im untersuchten Bereich — zu einem geringen Betrage, handelt, etwa nach dem Schema für normale binäre Salze:

$$AmHCl \rightleftarrows AmH^+ + Cl^-,$$

wo *Am* ein Amin bedeuten soll. Eine andere Möglichkeit, an die zunächst gedacht werden könnte, um die auffallend niedrigen Λ zu erklären, wäre ein Zerfall des an sich gut leitenden Salzes in die praktisch gar nicht leitende Anhydrobase und Säure (Solvolyse):

$$AmH^+Cl^- \rightleftarrows Am + HCl.$$
(Leiter) (praktisch Nichtleiter)

Jedoch verbietet sich diese Annahme aus mehreren Gründen: 1. Man kann aus den Lösungen nicht *HCl* (oder *HBr*) abblasen; 2. die Leitfähigkeit wird durch Zusatz von Säure oder Amin nicht merklich beeinflusst; 3. das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz dürfte nicht gelten, vielmehr müssten die Λ-Werte (im Gebiete verdünnter Lösungen) mit zunehmender Konzentration ansteigen; 4. es wäre unbegreiflich, dass die Pikrate stärkere Salze sind als die Perchlorate, Jodide und Chloride.

Ist die Annahme richtig, dass auch schon bei den mittelstarken Salzen ein echtes Dissoziationsgleichgewicht mitbeteiligt ist (im Gegensatz zu der „vollständigen Dissoziation" der starken Salze zu verstehen), so könnte man bei diesen die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes in endlichen Verdünnungen nicht erwarten. Wir haben indessen bei diesen Salzen (Nr. 8 bis 15 und 19 der Tabelle 27) keine sichere Abweichung von ihm feststellen können (im Bereiche hoher Verdünnungen). Trotzdem möchten wir es auch jetzt noch für wahrscheinlich halten, dass sich bei ihnen die Λ-Kurve in äusserster Verdünnung etwas verflacht, so dass die von uns ermittelten Λ_∞-Werte hier zum Teil ein wenig (bis zu 1 oder 2 Einheiten) zu hoch sein mögen.

Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes.

Die sehr wichtige Frage nach dem Zusammenhang zwischen Leitvermögen und Viskosität ist schon seit dem Jahre 1906 von Walden eingehend bearbeitet worden[1]), und zwar zunächst in Hinblick auf den Einfluss des Lösungsmittels. In den letzten Jahren wurde von Walden und Ulich auch der Einfluss der Temperatur genauer und für grössere

[1]) Siehe Leitvermögen der Lösungen, Teil I, S. 113 bis 150, für die Temperaturen 0° und 25°.

t-Gebiete untersucht[1]), und zwar hauptsächlich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Soweit bis dahin bekannt war (Kohlrausch), sind die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei wässerigen Salzlösungen von der Natur der Ionen abhängig und nicht identisch mit dem der Fluidität des Wassers, wenn sie diesem auch im allgemeinen nahe kommen. Walden und Ulich fanden indes, dass es auch in Wasser einige (und zwar nicht nur grosse organische) Ionen gibt, deren Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit l dem der Fluidität $\varphi = \frac{1}{\eta}$ des Lösungsmittels gleich ist:

$$\frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = \frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dt};$$

oder anders formuliert: Für welche das Produkt aus Ionenbeweglichkeit l (oder, wenn ein Salz aus zwei derartigen Ionen besteht, aus der Grenzleitfähigkeit) und der Viskosität η temperaturkonstant ist:

$$l \cdot \eta = \text{const.},$$

die also, kurz gesagt, dem Stokesschen Gesetz gehorchen.

Das gleiche wurde auch an einigen Beispielen in den genannten nichtwässerigen Lösungsmitteln nachgewiesen. Ulich konnte weiterhin an der Hand der einheitlichen Auswertung des ganzen bisher bekannt gewordenen Materials zeigen[2]), dass dieses Verhalten in nichtwässerigen Lösungen, soweit bekannt, allgemein zu beobachten, ja dass kaum ein Beispiel abweichender Art mit Sicherheit festgestellt ist. Das verwendbare Material bezieht sich hauptsächlich auf die Alkohole, sowie Formamid und Pyridin. Es ist daher von erheblichem Werte, dass unsere hier mitgeteilten Messungen nun auch in Aceton eine Nachprüfung dieser Frage im Temperaturintervall von 0° bis 50° gestatten. Um diese zu ermöglichen, geben wir in Tabelle 28 eine Zusammenstellung der Λ_∞-Werte und der Produkte $\Lambda_\infty \cdot \eta$.

Wie man sieht, sind die $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte für jedes Salz sehr gut temperaturkonstant. Die Maximalabweichung vom Mittelwert beträgt nur $^2/_3\,\%$, während die Viskosität sich von 0° bis 50° im Verhältnis 1 : 1·55 ändert. Die Schlüsse Ulichs (loc. cit.) finden also eine weitere Stütze.

Die Formel $\Lambda \cdot \eta = \text{const.}$ folgt bekanntlich aus dem Gesetz von Stokes im Falle konstanter Ionenradien. Der Umstand, dass die Ionen

[1]) Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 219 (1923) und **114**, 297 (1925).

[2]) Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, Fortschritte d. Chemie, Physik u. physik. Chemie, Bd. 18, Heft 10 (1926).

Tabelle 28. Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes.

Salz	$t =$ / $\eta =$	0° 0·003962	25° 0·003158	50° 0·002559	$\Lambda_\infty \cdot \eta$ im Mittel
Tetraäthylammoniumpikrat . .	$\Lambda_\infty =$	141·4	177·3	218·6	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·560	0·560	0·559	0·560
Tetraäthylammoniumstyphnat	$\Lambda_\infty =$	165	208	256	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·652	0·657	0·655	0·655
Tetraäthylammoniumjodid . .	$\Lambda_\infty =$	166·4	209·0	256·2	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·660	0·660	0·656	0·659
Tetraäthylammoniumchlorid .	$\Lambda_\infty =$	158·1	198·1	242·4	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·626	0·626	0·620	0·624
Tetraäthylammoniumperchlorat	$\Lambda_\infty =$	166·5	208·7	256·0	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·660	0·659	0·655	0·658
Dinitrophenylpyridiniumpikrat	$\Lambda_\infty =$	120·5	151·5	186·5	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·478	0·478	0·477	0·478
Tetramethylammoniumpikrat .	$\Lambda_\infty =$	148·7	187 0	229·4	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·589	0·591	0·587	0·589
Isobutylammoniumpikrat . . .	$\Lambda_\infty =$	140·8	176·6	217 6	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·558	0·558	0·557	0·558
Kaliumjodid	$\Lambda_\infty =$	147·8	185·6	229·2	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·586	0·586	0·586	0·586
Natriumjodid	$\Lambda_\infty =$	145·0	184·5	227·4	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·575	0·582	0·581	0·579
Lithiumpikrat	$\Lambda_\infty =$	123·6	155·0	191·0	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·490	0·490	0·489	0·490
Bariumperchlorat	$\Lambda_\infty =$	160·9	201·2	248·2	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·638	0·635	0·635	0·636

in der Regel solvatisiert zu denken sind, mithin im allgemeinen ihren Radius von Lösungsmittel zu Lösungsmittel ändern können, lässt also exakte Gültigkeit obiger Formel bei Variation des Lösungsmittels nicht ohne weiteres erwarten. Es ist um so bemerkenswerter, dass ihre Gültigkeit an einigen Salzen doch auch in diesem Falle empirisch nachgewiesen wurde, und zwar schon im Jahre 1906[1]) und später durch Walden, also bevor die Anwendung des Stokesschen Gesetzes in der Theorie der Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit überhaupt versucht worden war. Auf diesem Wege wurden erst später, namentlich durch R. Lorenz[2]), wichtige Resultate erzielt. Wie wir schon früher zeigten (loc. cit.), und wie es namentlich von Ulich (loc. cit.) ausführlich dargelegt und ausgenutzt wurde, stellt die „Waldensche Regel",

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 245 ff. (1906). Siehe auch Zeitschr. f. anorg. Chemie **113**, 85, 113 (1920).

[2]) Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922.

dass nämlich $\Lambda_\infty \cdot \eta$ für gewisse Salze und Ionen „lösungsmittelkonstant" sei, gegenwärtig den bei weitem sichersten Weg zur Berechnung von Ionenbeweglichkeiten dar. Da durch die Feststellung der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes in Aceton ($\Lambda \cdot \eta$ = temperaturkonstant) die Voraussetzung zur Prüfung und Anwendung der Waldenschen Regel erfüllt ist[1]), soll diese Prüfung im folgenden durchgeführt und zugleich mit der Berechnung der Ionenbeweglichkeiten verknüpft werden.

Berechnung der Ionenbeweglichkeiten auf Grund der Waldenschen Regel.

Es möge, soweit dies unser Material zulässt, eine Prüfung der Additivität des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung vorausgeschickt werden. Die Zahlen bedeuten die Λ_∞-Werte des betreffenden Salzes. Δ sind die Differenzen zwischen den einzelnen Werten. $t = 25°$.

		Pikrat⁻	Perchlorat⁻	
Tetraäthylammonium⁺		177·3	208·7	
	$\Delta = +9{\cdot}7$		$\Delta = +31{\cdot}4$	$\Delta = +9{\cdot}8$
Tetramethylammonium⁺		187·0	218·5	
	$\Delta = -11{\cdot}0$		$\Delta = +31{\cdot}5$	$\Delta = -11{\cdot}2$
Diphenylguanidinium⁺		176·0	207·3	
			$\Delta = +31{\cdot}3$	

Man sieht, dass Kohlrauschs Forderung der unabhängigen Wanderung der Ionen auch in Aceton erfüllt ist.

Die Gültigkeit der Waldenschen Regel $\Lambda_\infty \cdot \eta$ = lösungsmittelkonstant, als Spezialfall des Stokesschen Gesetzes für konstanten Ionenradius, ist nur für grosse Ionen allgemein zu erwarten. Wir wählen daher wieder, wie schon früher, das Tetraäthylammoniumpikrat zu ihrer Prüfung und stellen in Tabelle 29 die Λ_∞- und $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte dieses Salzes in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton zusammen (die drei erstgenannten Lösungsmittel nach den unlängst in unserem Institut ausgeführten Messungen, Zahlen revidiert von Ulich, loc. cit.).

Wie man sieht, gehorcht das grossionige Tetraäthylammoniumpikrat in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton in exakter Weise der Waldenschen Formel. Als Mittelwert ergibt sich $\Lambda \cdot \eta = 0{\cdot}565$.

In gleicher Weise scheint sich das ebenfalls nur aus grossen Ionen bestehende Tetraäthylammoniumstyphnat zu verhalten, wie aus folgender Zusammenstellung (Tabelle 30) hervorgeht.

[1]) Siehe Ulich, loc. cit., S. 12, 29.

Tabelle 29. Tetraäthylammoniumpikrat.

Solvens	$t°$	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Wasser	0	31·0	0·01792	0·556
	18	53·38	0·01056	0·563
	100	197	0·00284	0·56
Methylalkohol . . .	0	72·5	0·00817	0·592
	25	102·9	0·00556	0·572 (0·560)[1]
	56	153·4	0·00375	0·575
Äthylalkohol	0	32·0	0·01772	0·567
	25	51·5	0·01087	0·559
	56	88·7	0·006355	0·564
Aceton	0	141·4	0·003962	0·560
	25	177·3	0·003158	0·560
	50	218·6	0·002559	0·559
				Mittel: 0·565

Tabelle 30. Tetraäthylammoniumstyphnat.

Solvens	$t°$	Λ_∞	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Methylalkohol	0	82	0·67
	25	120	0·668
	56	173	0·65
Äthylalkohol	0	34—39	0·6 —0·7
	25	58—62	0·63—0·68
	56	95—110	0·60—0·70
Aceton	0	165	0·652
	25	208	0·657
	50	256	0·655
			Mittel: 0·655

Für das Tetrapropylammoniumpikrat ergibt sich

$\Lambda_\infty \cdot \eta$ in Aceton 25°: 0·494,

in Wasser 18°: 0·485[2].

Man darf also annehmen, dass das Gesetz bei diesen Salzen auch für die einzelnen Ionen erfüllt ist, und kann auf Grund der Formel

$$l\,\text{Aceton} = l\,\text{Wasser} \cdot \frac{\eta\,\text{Wasser}}{\eta\,\text{Aceton}},$$

die Beweglichkeit des Tetraäthylammoniums in Aceton aus dem (be-

[1] Der Wert 0·560 folgt bei Benutzung der Viskosität $\eta_{25} = 0{\cdot}00545$, die Hartley und Raikes [Journ. Chem. Soc. **127**, 524 (1925)] an äusserst reinem Methylalkohol ermittelten.

[2] Dieser Wert entstammt den gegenwärtig im hiesigen Institut noch im Gange befindlichen Messungen des Herrn Birr; das zu unseren Messungen (Tabelle 11) benutzte Präparat ist das von Herrn Birr hergestellte.

kannten) in Wasser gültigen Wert berechnen. Da $l \cdot \eta$ für dieses Ion in Wasser = 0·294[1]) ist, so ergibt sich in Aceton für das

Tetraäthylammonium$^+$ $l_{25} = 93{\cdot}1$.

Für das Pikration ergibt sich dann aus der Differenz (Tetraäthylammoniumpikrat—Tetraäthylammonium$^+$) = (177·3 — 93·1) = **84·2**. Die Beweglichkeiten der anderen Ionen können dann durch Subtraktion eines dieser beiden Ionen von dem betreffenden Grenzwert berechnet werden.

In folgender Tabelle 31 sind die so ermittelten Ionenbeweglichkeiten bei 25° zusammengestellt. Daneben sind die Produkte aus den Beweglichkeiten und der Viskosität, also $l \cdot \eta$, aufgeführt. Die gleichen Angaben für dieselben Ionen in Äthyl-, Methylalkohol und Wasser sind mit aufgenommen[2]).

Die Beweglichkeiten bei 0° und 50° und allen Zwischentemperaturen lassen sich aus denjenigen bei 25° leicht mit Hilfe des (wie wir oben sahen für alle Ionen gültigen) Stokesschen Gesetzes berechnen:

$$l_t = l_{25} \cdot \frac{\eta_{25}}{\eta_t}.$$

Überführungsmessungen in Acetonlösungen, die mit unseren Ionenbeweglichkeiten in Beziehung zu bringen wären, sind nur von Sêrkov[3]) und von McBain und Coleman[4]) ausgeführt worden, allerdings bei ganz hohen Konzentrationen. Der Vergleich fällt folgendermassen aus:

Autoren	c	n_{J^-}	n_{Na^+}	Summe $n_{J^-} + n_{Na^+}$
McBain und Coleman	1·2	0·682	0·289	0·971
	0·6	0·694	0·335	1·029
	0·12	0·566	—	—
Walden, Ulich und Busch . .	0·000	0·628	0·372	1·000

Sêrkov gibt an für *LiJ*, $v = 20 : n_{J^-} = 0{\cdot}79$; wir berechnen für $v = \infty : n_{J^-} = 0{\cdot}621$.

Übereinstimmung ist natürlich in Anbetracht des sehr grossen Konzentrationsunterschiedes nicht zu erwarten. Überdies scheint der eigentümliche Gang der n_{J^-}-Werte bei McBain und Coleman auf

[1]) H. Ulich (loc. cit., S. 17). Mittelwert aus 0° bzw. 18° und 25°.

[2]) Für diese drei Lösungsmittel sind die Angaben der Zusammenstellung von Ulich (loc. cit., S. 34) entnommen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 566 (1910).

[4]) Trans. Faraday Soc. **15**, 27 (1919).

Tabelle 31. Ionenbeweglichkeit bei $t = 25°$.

Ion	Aceton $\varepsilon = 21$	Äthylalkohol $\varepsilon = 24$	Methylalkohol $\varepsilon = 30$	Wasser $\varepsilon = 79$
Tetraäthylammonium$^+$. $l =$	93·1	27·2	53	33·0
$l \cdot \eta =$	0·294	0·295	0·295	0·295
Tetramethylammonium$^+$. $l =$	102·8	29·2	65	46
$l \cdot \eta =$	0·325	0·317	0·362	0·41
Tetrapropylammonium$^+$. $l =$	72·4	—	—	24·5[1]
$l \cdot \eta =$	0·229	—	—	0·219
Diäthylammonium$^+$ . . $l =$	91·4	25·7	56	38
$l \cdot \eta =$	0·289	0·279	0·311	0·34
Isobutylammonium$^+$ . . $l =$	92·4	20·9	47	38
$l \cdot \eta =$	0·292	0·227	0·261	0·34
Dinitrophenylpyridonium$^+$ $l =$	67·3	—	—	—
$l \cdot \eta =$	0·213	—	—	—
Diphenylguanidonium$^+$. $l =$	91·7	—	—	—
$l \cdot \eta =$	0·290	—	—	—
Lithium$^+$ . . . . . $l =$	70·8	17·6	39	40·0
$l \cdot \eta =$	0·224	0·192	0·217	0·358
Natrium$^+$ . . . . . $l =$	68·6	21·9	46	51·3
$l \cdot \eta =$	0·217	0·238	0·256	0·459
Kalium$^+$ . . . . . $l =$	69·7	24·6	53·5	74·8
$l \cdot \eta =$	0·220	0·267	0·298	0·669
$^1/_2$ Barium$^+$ . . . . . $l =$	85·6	—	—	65
$l \cdot \eta =$	0·270	—	—	0·58
Pikrat$^-$. . . . . $l =$	84·2	24·2	49	30·1
$l \cdot \eta =$	0·266	0·263	0·273	0·269
Chlor$^-$ . . . . . $l =$	105·0	21·4	52	76·3
$l \cdot \eta =$	0·332	0·232	0·290	0·682
Perchlorat$^-$ . . . . . $l =$	115·6	—	69	—
$l \cdot \eta =$	0·365	—	0·384	—
Jod$^-$ . . . . . $l =$	115·9	26·3	61	76·7
$l \cdot \eta =$	0·366	0·285	0·339	0·685
$^1/_2$ Styphnat$^-$. . . . . $l =$	115	31—35	66	—
$l \cdot \eta =$	0·363	0·34—0·38	0·367	—

verwickelte Dissoziationsvorgänge hinzuweisen. In dem untersuchten Konzentrationsbereich liegen sicherlich assoziierte Salzmolekeln vor, und die Bildung, bzw. Überführung von Komplexionen ist daher in Betracht zu ziehen.

Aus Tabelle 31 sieht man, dass sich auch das Pikration der Waldenschen Regel unterordnet (was nach dem angewandten Berechnungsverfahren und den in Tabelle 29 zusammengestellten Daten

[1] Nach den noch unveröffentlichten Messungen des Herrn Birr (siehe oben) auf 25° umgerechnet.

als selbstverständlich erscheint). Dasselbe gilt in den drei nichtwässerigen Solventien für das symmetrische Diäthylammonium$^+$ und für das Styphnat$^-$, nicht aber für das unsymmetrische Isobutylammonium$^+$. Das vierfach substituierte Tetramethylammonium$^+$ gehorcht in vielen nichtwässerigen Solventien dieser Regel, wie man aus folgender Zusammenstellung[1]) ersehen kann.

Kation $N(CH_3)_4^+$; $t = 25°$.

Solvens	l	$l \cdot \eta$	
Äthylalkohol	29·2	0·317	
Aceton.	102·8	0·325	
Acetylaceton	42·5	0·331	Mittel:
Propionitril	77·0	0·32	0·325
Epichlorhydrin	32·8	0·338	
Cyanessigsäureäthylester . .	12·6	0·315	
(Dagegen Wasser	46	0·41)	

Von Interesse ist ferner folgende Zusammenstellung für das Tetrapropylammonium:

Kation $N(C_3H_7)_4^+$.

Solvens	$t°$	l	$l \cdot \eta$
Wasser	18	20·7	0·219
Aceton.	25	72·4	0·229
Propionitril	25	56	0·23
Nitrobenzol	25	11·6	0·212
Epichlorhydrin	25	21·5	0·221
			Mittel: 0·222

Von den isomeren Ionen: Tetramethylammonium$^+$, Diäthylammonium$^+$ nnd Isobutylammonium$^+$ wandert das symmetrische tetraalkylierte in Aceton am schnellsten, während sich das mono- von dem dialkylierten Ammoniumion durch die Beweglichkeit nicht unterscheidet. Ähnlich liegen die Verhältnisse in Wasser. In den beiden Alkoholen wandert das quaternäre Ion auch am schnellsten, aber das primäre bewegt sich bedeutend langsamer als das sekundäre Diäthylammoniumion.

Die kleinen anorganischen Ionen: Lithium$^+$, Kalium$^+$ und Natrium$^+$ besitzen in Aceton ungefähr gleiche Geschwindigkeit[2]), im Gegen-

[1]) Zahlen ebenfalls nach Ulich (loc. cit.).

[2]) Ob Li^+ wirklich etwas schneller wandert als Na^+ und K^+, erscheint unsicher, da die Beweglichkeit des Li^+ aus Messungen an einem nur mittelstarken Salz (Li-Pikrat) ermittelt wurde und der zugrunde liegende Λ_∞-Wert also ein wenig zu gross sein mag (siehe S. 453).

satz zu dem Verhalten in den anderen in der Tabelle angeführten (hydroxylhaltigen) Lösungsmitteln. Während andererseits das Chlorion und Jodion in Wasser gleich schnell wandern, ist in den drei nichtwässerigen Solventien das Jod- dem Chlorion an Schnelligkeit überlegen.

Von besonderem Interesse ist die auffallende Veränderung der Verhältnisse der Beweglichkeiten der anorganischen Anionen und Kationen zueinander in den verschiedenen Lösungsmitteln. Es seien hier gegenübergestellt die Verhältnisse $l_{Cl^-} : l_{K^+}$ und $l_{J^-} : l_{K^+}$ in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton[1]). $t = 25°$.

Lösungsmittel	$l_{Cl^-} : l_{K^+}$	$l_{J^-} : l_{K^+}$
Wasser	1·02	1·025
Methylalkohol	0·97	1·14
Äthylalkohol	0·87	1·07
Aceton	1·51	1·66

In Wasser und den beiden Alkoholen liegen die Verhältnisse nahe bei 1, während in Aceton die Kationen nur zwei Drittel der Geschwindigkeit der Anionen besitzen. Auf eine mögliche Erklärung dieser Veränderungen weist Ulich[2]) hin.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden in Acetonlösungen exakte Leitfähigkeitsmessungen bei 0°, 25° und 50°, meist bis zu sehr hohen Verdünnungen ($v \cong 100000$ Liter/Mol), an folgenden 12 Salzen ausgeführt: Tetraäthylammoniumpikrat, -chlorid, -jodid, -perchlorat, -styphnat, Tetramethylammoniumpikrat, Isobutylammoniumpikrat, Dinitrophenylpyridoniumpikrat, Kaliumjodid, Natriumjodid, Lithiumpikrat und Bariumperchlorat, sowie bei 25° allein an den sieben Salzen Tetramethylammoniumperchlorat, Tetrapropylammoniumpikrat, Diäthylammoniumpikrat und -chlorid, Isobutylammoniumchlorid, Diphenylguanidoniumpikrat und -perchlorat.

2. Um möglichste Genauigkeit zu erzielen, wurde mit der von Ulich verbesserten Messmethodik gearbeitet. Auf die Reinigung des Lösungsmittels sowie der — zum Teil erstmalig dargestellten — Salze wurde grösster Wert gelegt. Dichtemessungen an Salzen und Solvens sowie Viskositätsbestimmungen wurden zur Ergänzung ausgeführt.

[1]) Eine etwas umfangreichere Zusammenstellung dieser Verhältniszahlen findet man bei Ulich (loc. cit. S. 37).

[2]) Loc. cit., S. 47 ff.

3. Die Leitfähigkeitswerte sind in Fig. 2 und in Tabelle 23 übersichtlich zusammengestellt. Das Kohlrausch-Debye-Hückelsche Quadratwurzelgesetz ist für hohe Verdünnungen gültig und wurde zur Extrapolation verwendet. Auch die Waldensche d_v-Formel besitzt für typische starke Salze Gültigkeit.

4. Ferner wird eine Zusammenstellung von älteren, noch nicht veröffentlichten, orientierenden Messungen an schwachen Salzen in grösseren Konzentrationen wiedergegeben (Tabelle 2).

5. Es ergibt sich ein auffallender Einfluss der Salznatur: Eine ganze Gruppe von typischen binären Salzen, die sonst ein durchaus normales Verhalten besitzen, zeigt in Aceton in grösseren Konzentrationen auffallend niedrige Leitfähigkeiten, in hohen Verdünnungen dagegen einen sehr steilen Verlauf der Kurven. Sie werden als „schwache" bzw. „mittelstarke" den normalen „starken" Salzen gegenübergestellt. Es wird vermutet, dass bei ihnen ein echtes Dissoziationsgleichgewicht (im Arrheniusschen Sinne) besteht.

6. Die Gültigkeit des Kohlrauschschen Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen wird auch in Aceton an einigen Beispielen nachgewiesen.

7. Das Stokessche Gesetz ist für alle gemessenen Salze von $t = 0°$ bis $t = 50°$ gültig.

8. Die Waldensche Regel $\Lambda \cdot \eta = \text{const.}$ findet sich an drei grossionigen Salzen sehr befriedigend bestätigt.

9. Auf Grund dieser Regel werden, vom Tetraäthylammoniumion ausgehend, Ionenbeweglichkeiten in Aceton berechnet.

10. Die Ionenbeweglichkeiten zeichnen sich in Aceton vor allem durch zwei Besonderheiten aus: Li^+, Na^+, K^+ wandern nahezu gleich schnell, dagegen Cl^- und J^- um die Hälfte bzw. zwei Drittel schneller als die genannten Kationen.

Der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Apparate.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.
12. August 1926.

Bücherschau.

Der Zugversuch. Anleitung für die Ausführung und Auswertung der Versuche sowie für die Beurteilung der Ergebnisse. Von Dr. ing. G. Sachs und Dipl.-Ing. G. Fiek. 252 Seiten mit 202 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Preis geb. M. 15.—.

Das Buch ist laut Vorrede sowohl für Praktiker bestimmt, die es bei der Ausführung von Materialprüfungen unterstützen soll, wie auch für Forscher, die zu wissenschaftlichen Zwecken die mechanischen Charakteristika der Metalle im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften betrachten wollen. Für diese ist wohl die ausführliche Beschreibung der Versuchstechnik, für jene die Darstellung der theoretischen Grundlagen namentlich im ersten und zweiten Teil bestimmt.

Zunächst werden die Elastizitäts- und Deformationslehre mit ihren Grundbegriffen der Dehnung, Spannung, Formänderung, Festigkeit, des Fliessvorgangs im Zusammenhang und unter Ausführung zahlreicher Einzelbeispiele besprochen, sodann der Zug-, Kerb- und Bruchversuch sowie andere mechanische Prüfungen in Einzelheiten beschrieben. Es folgen die Eigenschaften von Kristallen und Kristallaggregaten, Phasenlehre, Gleichungsvorgang, Röntgenbilder, Rekristalllisation, Verfestigung und Nachwirkung.

Der dritte Teil bringt nähere Beschreibung der technischen Untersuchungsapparate und ihrer Handhabung und schliesst mit einem Abschnitt über Probenahme.

Das ganze Werk zeigt das Bestreben, auf engem Raume eine möglichst deutliche und praktisch brauchbare Darstellung zu geben. Das scheint auch durchaus gelungen zu sein. Weiter stellen die vielen Tabellen und Diagramme ein sehr reiches und wertvolles Tatsachenmaterial dar, welches auch über seinen eigentlichen Hauptzweck hinaus für Unterrichtszwecke nutzbar gemacht werden kann.

Die Ausstattung ist sehr zu loben, besonders die saubere und scharfe Ausführung der Diagramme und Photogramme. *C. D.*

Toxikologische Chemie von Dr. E. Mannheim †, a. o. Professor an der Universität Bonn. Dritte verbesserte Auflage. Ergänzt von Dr. Fr. X. Bernhard, Unterrichtsassistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn. 135 Seiten mit 5 Figuren. Sammlung Göschen, Band 465. Walter de Gruyter & Co., Berlin W 10 und Leipzig 1926. Preis M. 1.50.

Die vorliegende dritte Auflage konnte von ihrem Verfasser leider nicht mehr vollendet werden, es wurden daher die letzten Ergänzungen von Herrn Dr. Fr. X. Bernhard vorgenommen. Die in den früheren Auflagen bewährte Stoffgliederung ist beibehalten worden, neu berücksichtigt sind die Reaktionen mit Methylalkohol und Veronal, ferner einige neue Reaktionen wie der Arsennachweis nach Flückiger mit Quecksilberchlorid, der spektroskopische Nachweis von Kohlenoxyd. Das Werk ist als Anleitung für das toxikologische Praktikum gedacht und erfüllt diesen Zweck, da es die wichtigsten toxikologischen Reaktionen in gedrängter Form enthält. Es ist natürlich schwer, hier eine allseits befriedigende Grenze zu ziehen. Der Referent kann es aber für diesen Zweck empfehlen, da er die früheren Auflagen beim Unterricht der Studierenden der Pharmazie mit Erfolg verwendet hat. *K. H. Bauer.*

Untersuchungen über die Beschaffenheit der Emissionsspektren der chemischen Elemente von J. R. Rydberg. Herausgegeben von Manne Siegbahn und A. v. Oettingen †. Ostwalds Klassiker Nr. 196. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1922.

Die leichte Zugänglichkeit der grossen 1889 der Schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgelegte Arbeit von Rydberg, die durch die neueren spektroskopischen Ideen von Ritz und Bohr zu neuem Leben erwacht ist, wird dem historisch Interessierten zur Freude gereichen. *Fritz Weigert.*

The **Kinetics of Chemical Change** in Gaseons System by C. N. Hinshelwood M. A. The Clarendon Press, Oxford 1926.

Auf 204 Seiten gibt der Verfasser einen Abriss der chemischen Kinetik der Gasreaktionen. Dazu bringt er zunächst in einer Einleitung einen Überblick über die hierfür wichtigsten Begriffe aus der kinetischen Gastheorie, dann die Kapitel: Bimolekulare Reaktionen, Aktivierungsenergie, Trimolekulare Reaktionen, Monomolekulare Reaktionen, Kinetik heterogener Reaktionen, Aktivierung bei heterogenen Reaktionen.

Schon die Kapitelüberschriften lassen auch durch ihre Reihenfolge erwarten, dass das Buch durchaus modern geschrieben ist, und eine Durchsicht desselben bestätigt die Erwartung vollkommen; eine knappe Beschreibung des experimentellen Materials ist überall verknüpft mit einer Diskussion der theoretischen Deutung desselben, und beides ist klar und sachgemäss in Auswahl und Art der Darstellung. Aber da für eine Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten trotz aller darauf verwandten Mühe doch nur die ersten Absätze vorhanden sind, so enthalten natürlich auch die theoretischen Darlegungen des Verfassers alle die unbeantworteten Fragen, die der Literatur des Gebiets auch sonst eigen sind.

Ist somit das Buch weit entfernt davon, einen wesentlichen Fortschritt in der Forschung zu bringen, so liefert es andererseits — und das war seine Absicht — eine vortreffliche übersichtliche Darstellung ihres heutigen Standes und dürfte als solche sicherlich auch den deutschen Lesern willkommen sein. *Bodenstein.*

Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente nach Wellenlängen geordnet von H. Kayser. VI + 198 Seiten. Julius Springer, Berlin 1926. Geb. M. 24.—.

Das Buch ist eine Neuauflage der entsprechenden Tabelle, die 1913 in des Verfassers Handbuch der Spektroskopie, Band VI, erschien, eine Neuauflage, deren Berechtigung und Erwünschtheit im Vorwort dargelegt werden — und auch ohne dies jedem Fachmann selbstverständlich sind. Als Neuerungen gegen die frühere Tabelle ist zu nennen, dass in dieser jetzt die Wellenlängen nur mehr in der internationalen Skala gegeben sind — unter Beigabe einer Tabelle, welche Rowland-Werte in internationale umzurechnen erlaubt —, und dass natürlich die Zahl der registrierten Linien sich ganz ausserordentlich vermehrt hat, teils wegen des inzwischen stark vermehrten experimentellen Materials, teils auch weil der Verfasser auch schwächere Linien aufgenommen hat.

Erwähnt mag noch sein, dass der Satzspiegel der Tabelle die Seiten nur etwa zur Hälfte füllt, so dass für handschriftliche Nachträge reichlich Platz ist.

Man darf dem Verfasser jedenfalls aufrichtig dankbar sein, und dem Verlage ebenfalls, dass sie unserer Arbeit dieses wertvolle Hilfsmittel zur Verfügung stellen.

Bodenstein.

Zur Chemie der Ligninkörper von K. Kürschner. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge herausgegeben von W. Herz, Breslau. F. Enke, Stuttgart.

Von der Ansicht ausgehend, dass es sich im Lignin um keinen einheitlichen Stoff, sondern um eine Körperklasse handelt, schliesst sich der Verfasser der Definition von Wislicenus an, die lautet „Lignin ist die Summe aller aus dem Bildungs- oder Kambialsaft durch Adsorption auf dem Oberflächenkörper Zellulosefaser niedergeschlagener hochmolekularer kolloidgelöster Stoffe". Im folgenden werden dann in monographischer Form die Entstehung, Bedeutung, Isolierung, physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lignins unter theoretischen und praktischen Gesichtspunkten beschrieben. Auf Grund seiner eingehenden Studien kommt Kürschner zu der Überzeugung, dass das polymerisierte Coniferin der Hauptbestandteil des Lignins ist. Das Auftreten von Acetylgruppen lässt sich zwanglos durch oxydative Prozesse erklären. Der Nachweis von Methoxylgruppen und Doppelbindungen darf nur qualitativ, nicht quantitativ gewertet werden. Carboxylgruppen speziell im Vanillin, Coniferin sind die Träger der spezifischen Farbenreaktionen auf Lignin. Die Isolierung der beiden Stoffe aber beweist noch nicht den aromatischen Charakter des Lignins. Das Ligninproblem ist im Gegensatz zu E. Schmidt nach der Meinung des Verfassers noch nicht seines rätselhaften Charakters entkleidet.

Alles in Allem bringen die Arbeiten und Ansichten des Verfassers einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis des Lignins und geben reiche Anregung sowohl für die theoretische wie auch praktisch-technische Bearbeitung des schwierigen Problems.

B. Flaschentraeger.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. Abderhalden. Abteilung IV, Angewandte Chemie und physikalische Methoden. Teil 9, Heft 5 (Schluss), Lieferung 176.

Ragnar Berg, Dresden: Methodik der chemischen Stoffwechselversuche. Als berufener Fachmann gibt der Verfasser einleitend eine strenge Kritik allgemein methodischer Fehler. Dann schildert er ausführlich die Methoden zur Untersuchung von Nahrungsmitteln (S. 24), Kot (23 Seiten) und Harn (42 Seiten), und zwar so, dass auch der weniger Geübte, wenn er sich genau an die Vorschrift hält, gut danach arbeiten kann. Alles ist in eigener Arbeit erprobt. Daher sind alle Literaturstellen weggelassen. Andere Arbeitsweisen, wie sie im Hoppe-Seyler-Thierfelder, Physiologisch und pathologisch-chemische Analyse, kritisch behandelt werden, werden bewusst nicht diskutiert. Die grosse Erfahrung des Verfassers bürgt aber dafür, dass die „Methodik" nicht bloss dem Laboranten, sondern auch dem Mediziner im Laboratorium und Nahrungsmittelchemiker ein wertvoller Berater ist.

Casimir Funk, Methoden der Vitaminforschung. Verfasser gibt eine Zusammenfassung genannter Methoden, wie sie auch in seinem bekannten Werk „Die Vitamine" verstreut sind. In wenigen Forschungsgebieten hängt alles so von der Methode ab, wie gerade dem der Vitamine. Daher ist es besonders zu begrüssen, dass der Verfasser seine jüngsten methodischen Erfahrungen kurz (29 Seiten) zusammengestellt hat. Die Einteilung der Vitamine ist die von Funk angegebene; sie unterscheidet sich von der deutscher und amerikanischer Autoren. Die Darstellungen der Vitamine können bei der unbekannten Natur nur konventionelle sein. Ähnlich hängt die Bestimmung und der Tierversuch noch wesentlich nicht bloss vom Präparat, sondern vom biologischen

Objekt ab. Daher kann eine Anleitung zur Vitaminforschung auch mit guten Literaturangaben nur Richtlinie sein. Alles übrige ist Sache der Erfahrung.

A. Schittenhelm, Kiel und K. Harpuder, Wiesbaden geben auf 19 Seiten eine quantitative Bestimmung des Purinstoffwechsels am Menschen. Dabei werden die gebräuchlichsten Methoden der Purinbestimmung im Harn, Geweben und Blut beschrieben.

B. Flaschenträger.

Fundamentals of Physical Chemistry for students of chemistry and related scienes by Dr. Arnold Eucken translated and adapted from the second German Edition by Eric R. Jette Ph. D. and Victor K. Lamer Ph. D. London Mc Graw-Hill Publishing Co. Ltd.

Euckens, unseren Lesern wohlbekanntes Lehrbuch ist in englischer Übersetzung erschienen. Die — der Columbia-Universität in New York angehörigen — Übersetzer betonen in der Vorrede, dass es angesichts der zahlreichen ausgezeichneten Bücher, die in englischer Sprache die physikalische Chemie behandeln, sehr gewagt erscheint, noch eines aus fremder Sprache zu übersetzen. Aber sie glauben, dass es doch berechtigt sei bei einem Buch, „bei dem kinetische Theorie, Thermodynamik und Quantentheorie, jede erörtert auf Grund der experimentellen Tatsachen als gleich wichtig für die Entwicklung des Gegenstands angesehen werden ...“ und das noch einige weitere Vorzüge besitzt.

So ist diese Übersetzung entstanden. Sie ist natürlich im wesentlichen eine Übersetzung, daneben tragen allerdings eine Reihe von Fussnoten und einigen kurzen Einschiebungen der neueren englischen und amerikanischen Literatur und einigen nach der zweiten deutschen Auflage erfolgten Fortschritten der Forschung Rechnung. Das Buch entspricht also im Charakter vollkommen der deutschen Ausgabe, und so genügt die Anzeige des Erscheinens der englischen, das nicht nur für die Wertschätzung von Euckens Buch, sondern auch für den allmählichen Wiederaufbau einer internationalen Wissenschaft ein erfreuliches Zeichen ist.

Bodenstein.

Seriengesetze der Linienspektren von F. Paschen und R. Götze. Julius Springer, Berlin 1922.

Das wichtige Tabellenwerk, das die nach Serien geordneten Spektrallinien von 35 wichtigen Elementen (für *He* auch das Funkenspektrum) enthält, ist für moderne atomtheoretische Untersuchungen von grossem Wert. Sehr angenehm ist für den Physikochemiker, der sich nicht eigentlich mit spektroskopischen Problemen beschäftigt, die Einleitung des Büchleins, aus der er erfährt, wie in Wirklichkeit das ungeheure Material der spektroskopischen Daten beschafft wird, auf dem nach den Bohrschen Anschauungen die ganze moderne Chemie beruht. Es ist sehr nützlich, nicht einfach an die Festigkeit des Fundaments zu glauben, sondern einmal auch einige Zahlenbeispiele selbst nachzurechnen.

Fritz Weigert.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Band 1: Messmethoden und Messtechnik von Ludwig Holborn. Mit 218 Abbildungen. Technik des Experiments von Ernst v. Angerer. Mit 28 Abbildungen und 1 Tafel. XX + 484 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926.

Als zeitlich zweiter Band des grossen Wien-Harmsschen Handbuchs der Experimentalphysik erscheint jetzt der erste Band, gewidmet der „Technik des Experiments, der Messtechnik und den Messmethoden“, auf dem Plan. Diese Titel sind so allgemein, dass es nötig ist, auf den Inhalt etwas näher einzugehen, wenn deutlicherer Begriff sich mit ihnen verbinden soll.

Als ich in den Ankündigungen den Titel „Messmethoden und Messtechnik“ las, dachte ich und mit mir wohl mancher Fachgenosse: Was soll das? Schliesslich soll doch das ganze Handbuch inhaltlich zum grossen Teil der Schilderung dieser Materie gewidmet sein. Nachdem ich jetzt den Inhalt kennen gelernt, stelle ich meine Skepsis nicht nur zurück, sondern bekenne: Die Schaffung gerade dieses Bandes war ein sehr glücklicher Gedanke und die Ausführung ist mustergültig. Sicherlich wird manches aus dem Inhalt an anderer Stelle bald kürzer, bald breiter, nochmals auftreten müssen, und trotzdem muss die Zusammenfassung all des Wichtigsten über „Messungen“ aus fast allen Teilen der Physik in der Form, wie es hier geboten wird, Physikern, Chemikern und anderen Naturwissenschaftlern nur sehr erwünscht sein.

Holborns „Messmethoden und Messtechnik“ ist eine hochmoderne abgerundete Darstellung der gleichen Materie, die uns in Kohlrauschs praktischer Physik mehr in Rezeptform dargeboten wird, über Kohlrausch für den vorliegenden Zweck hinausgehoben in erster Linie durch Geschlossenheit, durch Unterstreichung des Wesentlichen und durch ausführliche textliche und bildliche Darstellung der vollkommensten technischen Ausführungsformen. Was die Auswahl des Stoffes anlangt, so scheint mir, abgesehen von einer gewissen anziehenden persönlichen Note, sie so getroffen zu sein, dass sie den meisten Wünschen gerecht wird. Das Kapitel „Mechanik“ behandelt die Messung von: Länge, Masse, Volumen, Dichte, Zeit, Winkel, Druck, Kompressibilität; das Kapitel „Wärme“ bringt: Temperatur, Wärmemenge, Ausdehnung, Schmelzen und Erstarren, Sieden und Verdampfen, Wärmeleitvermögen; „Elektrizität“: Elektrische Grundmasse, Widerstand, Stromstärke, Spannung, Elektrizitätsmenge, Kapazität, Induktivität; „Magnetismus“: Temporärer und permanenter Magnetismus, die magnetische Feldstärke, die Magnetisierung ferromagnetischer Stoffe, schwach magnetische Stoffe; „Licht“: Lichtmasse, Grundlagen der Photometrie, Lichtstärke, Beleuchtung und Flächenhelle, Lichtverteilung, verschiedenfarbige Lichtquellen, Spektralphotometer, Energiemessung, objektive Photometrie.

v. Angerers „Technik des Experiments“ zeigt die gleichen Vorzüge, wie sie bereits aus seinem Büchlein „Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen“ bekannt sind. Sie bringt aus den verschiedensten Gebieten durch Erfahrung bewährte Regeln, die für jeden physikalisch Arbeitenden oft von unschätzbarem Werte sein können: Einige Werkstoffe von physikalischer Bedeutung. Löten, Schweissen und Kitten. Die Bearbeitung von Glas, Versilberung von Glas und verwandte Methoden zur Herstellung dünner Metallüberzüge. Vakuumtechnik. Dünne Folien, feine Drähte und Quarzfäden. Isolatoren und hochohmige Widerstände. Thermoelemente. Photographie. Elektrische Laboratoriumsöfen. Kolloidale Lösungen. Galvanoplastische Metallüberzüge.

Wir möchten die Kritik über diesen Band zusammenfassen in den Wunsch, dass alle folgenden Bände in gleicher Weise ihren Zweck erfüllen möchten, wie der vorliegende. *L. Schiller.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von Tom. Barth und Gulbrand Lunde:

„Die Gitterkonstanten der Platinmetalle, Silber und Gold“.

Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 78 (1926).

Seite 87 Zeile 4 von oben

statt: nimmt mit steigendem Druck **ab** und **wächst** mit steigender Temperatur.

lies: nimmt mit steigendem Druck **zu** und **sinkt** mit steigender Temperatur.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.